PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 18. 15. Juni 1902. 3. Jahrgang.

Redaktionsschluss für No. 19 am 18. Juni 1902.

INHALT.

Originalmitteilungen:
S. Sano, Über Magnetostriktion von Krystallen ohne Hysteresis. S. 401.
J. Stark, Ionenenergie gasförmiger Elemente, metallischer Zustand, Vorzeichen der elektrolytischen Dissoziation. S. 403.
E. Riecke, Zeemaneffekt und Elektronenladung. S. 407.
R. Börnstein, Bemerkung über die Messung der luftelektrischen Zerstreuung bei Ballonfahrten. S. 408.

Vorträge und Reden:
A. Righi, Über die Frage des durch die elektrische Konvektion erzeugten Magnetfeldes und über andere ähnliche Fragen. I. S. 409.

Referate:
Bericht über die IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg. S. 414.
M. Rudolphi, Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln. S. 421.

Besprechungen:
W. v. Bezold, Theoretische Betrachtungen über die Ergebnisse der wissenschaftlichen Luftfahrten des deutschen Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt in Berlin. S. 422.
G. Keppeler, Chemischer Führer durch die Industrie- und Gewerbeausstellung. Düsseldorf 1902. S. 423.
M. v. Pettenkofer, Über Ölfarbe und Konservierung der Gemälde-Galerien durch das Regenerations-Verfahren. 2. Auflage. S. 424.
H. B. de Saussure, Versuch über die Hygrometrie. 2. Heft. S. 424.

Eingegangene Schriften. S. 424.
Personalien. S. 424.
Berichtigungen. S. 424.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Magnetostriktion von Krystallen ohne Hysteresis.

Von S. Sano.

Theoretische Diskussionen der Elektro- und Magnetostriktion allotroper Körper sind von Hertz[1]), Heaviside[2]) und Pockels[3]) angestellt worden. Doch diese Diskussionen beschränkten sich auf den wichtigsten Fall, dass nämlich die magnetische Polarisation eine lineare Funktion der magnetischen Kraft ist. Das Problem lässt sich leicht auf den Fall ausdehnen, wo die Beziehungen zwischen den beiden Vektorarten verwickelter sind, vorausgesetzt, dass in dem betrachteten Mittel keine magnetische Hysteresis vorhanden ist.

Der Hauptgegenstand dieser Arbeit ist die Aufstellung der Ausdrücke für die vom magnetischen Felde herrührende mechanische Kraft pro Volumeinheit eines derartigen Mediums.

Ich beschränke mich auf die Untersuchung isothermer Veränderungen und unendlich kleiner Zugkräfte. Ebenso will ich annehmen, dass im System keine elektrischen Ströme vorhanden sind.

Betrachten wir ein System, bestehend aus einem permanenten Magneten, dem magnetischen Krystall und aus Luft, die diesen vollständig umgiebt. Wir können in geeigneter Weise annehmen, dass der Krystall durch kontinuierliche Veränderung seiner Eigenschaften durch eine dünne Übergangsschicht an der Grenze des festen Körpers hindurch in Luft übergeht, und zwar können wir diese Übergangsschicht als zum festen Körper gehörig ansehen.

Es sei W die gesamte Arbeit, die von äusseren Kräften zur Magnetisierung des betrachteten Systems ausgeführt wird, und es mögen χ_m, χ_l, χ die Werte des Integrals

$$\int(\alpha\, da + \beta\, db + \gamma\, dc)$$

bezw. für den permanenten Magneten, die Luft und den Krystall bedeuten. Hier sind α, β, γ und a, b, c bezw. die Komponenten der magnetischen Kraft und der magnetischen Induktion; die untere Grenze des Integrals ist so gewählt, dass es gleichzeitig mit α, β, γ verschwindet.

Der feste Körper erfahre eine virtuelle, unendlich kleine Verrückung $\delta u, \delta v, \delta w$, die stetig von Punkt zu Punkt variiert, während der permanente Magnet und die Luft in Ruhe verbleiben.

Dann ist die Variation von W während der virtuellen Verrückung

$$\delta W = \frac{1}{4\pi}\int \delta\chi_m\, d\tau_m + \frac{1}{4\pi}\int \delta\chi_l\, d\tau_l + \frac{1}{4\pi}\int \delta\chi\, d\tau,$$

wo $d\tau_m$, $d\tau_l$, $d\tau$ bezw. die Volumelemente von Magnet, Luft und Krystall sind.

Wenn wir

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial\,\delta a}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta b}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta c}{\partial z}\right) = 0$$

mit dem magnetischen Potential multiplizieren, das Resultat über den ganzen Raum integrieren und das schliessliche Ergebnis vom obigen Ausdruck für dW abziehen, erhalten wir

$$\delta W = \frac{1}{4\pi}\int[\delta\chi - (\alpha\delta a + \beta\delta b + \gamma\delta c)]\, d\tau.$$

Nun kann man die Variation δ als aus vier Teilen bestehend betrachten: erstens, die Variation, die von der blossen Parallelverschiebung des Elementarteilchens im Punkte (x, y, z) her-

1) Hertz, Wied. Ann. **41**, 369, § 6, 1890. — Ausbreitung der elektrischen Kraft, S. 275, 1892.

2) Heaviside, Proc. Roy. Soc., L, 1891. — Phil. Trans., A, 1892. — Collected Papers, **2**, 521, 1892.

3) Pockels, Arch. d. Math. u. Phys., (2), **12**, 57, 1894.

rührt; zweitens, die ausschliesslich von der Rotation des Elementarteilchens herrührende; drittens, die Variation, die auf Rechnung der von der virtuellen Verrückung hervorgebrachten Torsionsänderung kommt; und schliesslich die von der Veränderung von α, β, γ herrührende Variation. Diese vier Teile mögen bezw. mit $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ bezeichnet werden.

Dann kann man obige Gleichung schreiben:

$$\text{(1)} \quad \delta w = -\frac{1}{4\pi}\int(\delta_1\psi + \delta_2\psi + \delta_3\psi)\,d\tau,$$

$$\psi = \int(a\,d\alpha + b\,d\beta + c\,d\gamma),$$

wobei die untere Grenze wieder so zu wählen ist, dass das Integral mit α, β, γ gleichzeitig verschwindet.

Unter vorliegender Annahme können wir schreiben

$$\psi = \psi_0 + \psi_1\frac{\partial u}{\partial x} + \psi_2\frac{\partial v}{\partial y} + \psi_3\frac{\partial w}{\partial z}$$

$$+ \psi_4\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right) + \psi_5\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) + \psi_6\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

wo $\psi_0, \psi_1, \ldots, \psi_6$ von den Zugkomponenten unabhängige Funktionen von α, β, γ bedeuten.

Setzen wir

$$a_0 = \frac{\partial\psi_0}{\partial\alpha},\quad b_0 = \frac{\partial\psi_0}{\partial\beta},\quad c_0 = \frac{\partial\psi_0}{\partial\gamma}.$$

Da das Teilchen im Punkte $(x - \delta u, y - \delta v, z - \delta w)$ nach der virtuellen Verrückung den Punkt (x, y, z) einnimmt, ist

$$\delta_1\psi = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_H\delta u - \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_H\delta v - \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_H\delta w,$$

wo

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_H, \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_H, \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_H$$

die Differentialkoeffizienten von ψ sind, wenn magnetische Kraft- und Zugkomponenten während der Differenziation konstant erhalten werden. Angenähert ist jedoch

$$\frac{\partial\psi_0}{\partial x} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_H + a_0\frac{\partial\alpha}{\partial x} + b_0\frac{\partial\beta}{\partial x} + c_0\frac{\partial\gamma}{\partial x}$$

$$= \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_H + \frac{\partial}{\partial x}(a_0\alpha) + \frac{\partial}{\partial y}(b_0\alpha) + \frac{\partial(c_0\alpha)}{\partial z},$$

— — — — — — —

woraus wir erhalten

$$\delta_1\psi = \left\{\frac{\partial(a_0\alpha - \psi_0)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}(b_0\alpha) + \frac{\partial}{\partial z}(c_0\alpha)\right\}\delta u$$

$$\text{(2)} + \left\{\frac{\partial}{\partial x}(a_0\beta) + \frac{\partial}{\partial y}(b_0\beta - \psi_0) + \frac{\partial}{\partial z}(c_0\beta)\right\}\delta v$$

$$+ \left\{\frac{\partial(a_0\gamma)}{\partial x} + \frac{\partial(b_0\gamma)}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}(c_0\gamma - \psi_0)\right\}\delta w.$$

Es mögen $\delta_2 x, \delta_2 y, \delta_2 z$ die Komponenten der Variation δ_2 bedeuten, die den drei Rotationskomponenten $\Theta x, \Theta y, \Theta z$ entsprechen, welche das Elementarteilchen infolge der virtuellen Verrückung erfährt. Da laut der gemachten Annahme während der virtuellen Verrückung das Magnetfeld als unveränderlich anzusehen ist mit Bezug auf den absoluten Raum, wenn wir die Variation δ_2 betrachten, so erfährt das Elementarteilchen durch die Rotationskomponente Θx um die X-Achse dieselbe Einwirkung von der magnetischen Kraft wie in dem Falle, wo das Elementarteilchen keine Rotation ausführt, sondern die x- und z-Komponente der magnetischen Kraft sich bezw. in $\beta + \gamma\Theta x$ und $\gamma - \beta\Theta x$ verwandeln, während die x-Komponente desselben Vektors unverändert bleibt. Folglich ist, da ψ eine Skalarfunktion ist, annähernd

$$\delta_{2x}\psi = \left(\gamma\frac{\partial\psi}{\partial\beta} - \beta\frac{\partial\psi}{\partial\gamma}\right)\Theta_x$$

$$= {}^1\!/_2\left(b_0\gamma - c_0\beta\right)\left(\frac{\partial\delta w}{\partial y} - \frac{\partial\delta v}{\partial z}\right).$$

Also

$$\delta_2\psi = {}^1\!/_2\left(b_0\gamma - c_0\beta\right)\left(\frac{\partial\delta w}{\partial y} - \frac{\partial\delta v}{\partial z}\right) +$$

$${}^1\!/_2\left(c_0\alpha - a_0\gamma\right)\left(\frac{\partial\delta u}{\partial z} - \frac{\partial\delta w}{\partial x}\right) + {}^1\!/_2\left(a_0\beta - b_0\alpha\right)$$

$$\left(\frac{\partial\delta v}{\partial x} - \frac{\partial\delta u}{\partial y}\right). \qquad (3)$$

Ebenso

$$\delta_3\psi = \psi\cdot\frac{\partial\delta u}{\partial x} + \psi\frac{\partial\delta v}{\partial y} + \psi_3\frac{\partial\delta w}{\partial z} + \psi_4$$

$$\left(\frac{\partial\delta w}{\partial y} + \frac{\partial\delta v}{\partial z}\right) + \psi_5\left(\frac{\partial\delta u}{\delta z} + \frac{\partial\delta w}{\partial x}\right) + \psi_6$$

$$\left(\frac{\partial\delta v}{\partial x} + \frac{\partial\delta u}{\partial y}\right) \qquad (4)$$

Infolge von (2), (3) und (4) erhält man aus (1) durch partielle Integration

$$\partial W = -\frac{1}{4\pi}\int\Bigg[\bigg\{\frac{\partial}{\partial x}\left(a_0\alpha - \psi_0 - \psi_1\right) + \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\left({}^1\!/_2(a_0\beta - b_0\alpha) - \psi_6\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left({}^1\!/_2(c_0\alpha + a_0\gamma) - \psi_5\right)\bigg\}$$

$$\delta u + \bigg\{\frac{\partial}{\partial x}\left({}^1\!/_2(a_0\beta + b_0\alpha) + \psi_6\right) + \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\left(b_0\beta - \psi_0 - \psi_1\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left({}^1\!/_2(b_0\gamma + c_0\beta) - \psi_4\right)\bigg\}\delta v +$$

$$\bigg\{\frac{\partial}{\partial r}\left({}^1\!/_2(c_0\alpha + a_0\gamma) - \psi_5\right) + \frac{\partial}{\partial y}\Big({}^1\!/_2(b_0\gamma + c_0\beta)$$

$$- \psi_4\Big) + \frac{\partial}{\partial z}(c_0\gamma - \psi_0 - \psi_1)\bigg\}\delta w\Bigg]d\tau,$$

da an der Oberfläche des Krystalls

$$a_0 = \alpha,\ b_0 = \beta,\ c_0 = \gamma,\ \psi_0 = \psi_2 = \ldots = \psi_6 = o.$$

Aber

$$\delta W = -\int \left(\Xi \, \delta u + H \, \delta v + Z \, \delta w \right) d\tau,$$

wo Ξ, H, Z die Komponenten der vom Magnetfelde herrührenden mechanischen Kraft pro Volumeinheit sind. Folglich erhalten wir durch Vergleich der beiden letzten Ausdrücke für δW

$$(5) \quad \Xi = \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (a_0 \alpha - \psi_0 - \psi_1) + \frac{\partial}{\partial y} \left({}^1/_2 (a_0 \beta + b_0 \alpha) - \psi_6 \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left({}^1/_2 (c_0 \alpha + a_0 \gamma) - \psi_5 \right) \right\}$$

— — — — —

Wenn Ax, ... Bz . . . . . die Zugkomponenten im Äther bedeuten, dann ist

$$-\Xi = \frac{\partial Ax}{\partial x} + \frac{\partial Ay}{\partial y} + \frac{\partial Az}{\partial z},$$

was in Verbindung mit (5) giebt

$$Ax = \frac{1}{4\pi} (\psi_0 - a_0 \alpha + \psi_1),$$

$$Bz = Cy = \frac{1}{8\pi} (-b_0 \gamma - c_0 \beta + 2 \psi_4),$$

Offenbar ergeben sich die Ausdrücke für die Komponenten der Oberflächenzüge pro Flächeneinheit, die vom Magnetfelde herrühren und an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien wirksam sind, leicht aus (5) und (6).

Da die magnetische Kraft ein Axialvektor ist, lassen sich die Krystalle je nach den verschiedenen Formen von ψ in elf verschiedene Gruppen einteilen. Im Falle eines isotropen Mediums ist

$$\psi_0 = \frac{H^2}{2} + 4\pi \int_0^H k H \, dH,$$

$$\psi_1 = -4\pi \int_0^H k' H \, dH - 2\pi k'' \alpha^2,$$

$$\psi_4 = -2\pi k^4 \beta \gamma,$$

wo k die Susceptibilität, k' und k'' die Spannungskoeffizienten und H die Intensität der magnetischen Kraft bedeuten. Dieses Resultat erhält man leicht vermittelst der Erwägung, dass die Richtung der magnetischen Kraft eine unendlich vielzählige Symmetrieachse ist.

Phys. Institut zu Tokyo, März 1902.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 30. April 1902.)

Ionenenergie gasförmiger Elemente, metallischer Zustand, Vorzeichen der elektrolytischen Dissoziation.

Von J. Stark.

1. Prinzipien der Theorie der Ionisierung durch Ionenstoss. — In mehreren in den Annalen der Physik veröffentlichten Abhandlungen [1]) wurde die Theorie der Ionisierung von Gasen durch Ionenstoss entwickelt. Unterdessen sind von verschiedenen Seiten [2]) Versuche veröffentlicht worden, welche einerseits zum Teil im Einklang stehen mit den entwickelten theoretischen Anschauungen, andererseits zum Teil durch die Theorie erst in das rechte Licht gerückt werden. Jene Versuche und die auf ihnen fussenden theoretischen Entwicklungen dürfen für die experimentelle und theoretische Forschung eine weittragende Bedeutung beanspruchen.

Die Grundgedanken der Theorie der Ionisierung durch Ionenstoss sind folgende. Ein bewegtes Ion vermag mit seiner kinetischen Energie durch seinen Stoss ein neutrales Gasteilchen in ein freies positives und negatives Ion zu zerlegen. Nach der Ionisierung besitzen die zwei Ionen in Bezug aufeinander infolge der Änderung ihrer Lage eine potentielle Energie von ganz bestimmtem Betrage, die Ionenenergie. Die Arbeit, welche bei der Ionisierung aufgewendet wird, heisst Ionisierungsarbeit und wird geleistet von der kinetischen Energie des stossenden Ions; sie muss grösser oder mindestens gleich sein der Ionenenergie. Die zur Ionisierung notwendige kinetische Energie gewinnt ein Ion, indem es eine Spannungsdifferenz ΔV_f im elektrischen Felde frei ohne Zusammenstoss durchläuft. Das Minimum dieser Spannungsdifferenz ΔV_m, das zur Leistung der Ionisierungsarbeit gerade ausreicht, heisst Ionisierungsspannung. Die Ionisierung kann sich vollziehen im Gasinnern oder in der Grenzschicht des Gases gegen ein Metall, noch innerhalb der Wirkungssphäre der Metallteilchen; in diesem Fall ist die Ionisierungsspannung und somit auch die Ionenenergie kleiner als in jenem Fall. Die Ionisierungsspannung des negativen Elektronions ist dank seiner geringen Masse beträchtlich kleiner als diejenige des positiven Ions.

2. Bedeutung der Ionisierung durch Ionenstoss für die Erforschung der elektrischen Selbstentladung und der selbständigen Strömung. — Die Gase nehmen als Leiter des elektrischen Stromes gegenüber

1) Ann. d. Physik, **4**, 402, 1901; **7**, 417, 919, 1902; **8**, Juliheft 1902.

2) J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) 1, 198, 1901; J. S. Townsend u. P. J. Kirkby, Phil. Mag. (6) 1, 630, 1901; J. A. Mc. Clelland, Proc. Cambridge Soc. 11, 296, 1901; P. J. Kirkby, Phil. Mag. (6) **3**, 212, 1902; Ph. Lenard, Ann. d. Physik, **8**, 188, 1902.

den gewöhnlichen metallischen und elektrolytischen Leitern eine Ausnahmestellung ein. Das Verständnis der elektrischen Strömung in Gasen hat auszugehen von der Erkenntnis jenes Unterschiedes.

Die gewöhnlichen metallischen und elektrolytischen Leiter besitzen von vornherein ohne künstliche Energiezufuhr von aussen Ionisation (freie Ionen in der Volumeneinheit); bei Gasen ist die Selbstionisation bei Ausschluss künstlicher Energiezufuhr von aussen gering, sie verhalten sich darum unter gewöhnlichen Umständen wie Isolatoren. Die Überführung eines Gases aus dem nichtionisierten in den ionisierten Zustand bedeutet eine Zustandsänderung, speziell eine Lageänderung positiver und negativer Elementarquanten; wie jede mit einer Vermehrung der potentiellen Energie verknüpfte Zustandsänderung verzehrt die Ionisierung von Gasen Energie.

Die zur Ionisierung notwendige Energie kann einem Gase erstens sekundär von aussen zugeführt werden. Als sekundäre Ionisatoren von Gasen sind bis jetzt bekannt hohe Temperatur, Röntgen-, Becquerel-, ultraviolette Strahlen. Ein sekundär ionisiertes Gas verhält sich hinsichtlich der Stromleitung wie ein gewöhnlicher Leiter mit Selbstionisation; bei Ausschluss innerer elektromotorischer Gegenkräfte ist bei beliebig kleiner Elektrodenspannung eine elektrische Strömung durch dasselbe möglich.

Die zur Ionisierung notwendige Energie kann einem Gase zweitens von einem in ihm liegenden elektrischen Spannungsfelde zugeführt werden; dies geschieht dadurch, dass sekundär vorhandene Ionen eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen, dabei elektrische Energie an sich in kinetischer Form ansammeln und dann ein neutrales Teilchen in freie Ionen durch ihren Stoss zerlegen. Solange auf der freien Weglänge der wenigen sekundär vorhandenen Ionen nicht die Ionisierungsspannung der betreffenden Ionen liegt, solange ist in der betreffenden Gaspartie keine Ionisierung durch Ionenstoss möglich, solange verhält sich das Gas wie ein Isolator, indem es keine beträchtliche Stromleitung ermöglicht. Der Übergang aus dem nichtionisierten in den ionisierten Zustand infolge der Wirkung des Ionenstosses ist die elektrische Selbstentladung. Eine Srömung, welche unabhängig von einem sekundären Ionisator vermöge der elektrischen Energie ihres eigenen Feldes durch den Stoss ihrer Ionen selbst ihre Ionisation sich schafft und aufrecht erhält, heisst selbständig. Sie ist von der unselbständigen Strömung in den sekundär ionisierten Gasen und in den gewöhnlichen metallischen und elektrolytischen Leitern prinzipiell verschieden; sie ist nämlich nur oberhalb eines gewissen Minimums der Elektrodenspannung (Minimalspannung) möglich.

Man versteht, dass die Analyse der elektrischen Selbstentladung (Ann. d. Physik **7**, 919, 1902), der selbständigen Strömung (Ann. d. Physik **7**, 417, 1902), der gemischt unselbständigen Strömung (Ann. d. Physik, Juliheft 1902) und des Einflusses der Temperatur auf die Ionisirung (Ann. d. Phys., Juliheft 1902) nur auf Grund der Ionenstosstheorie möglich sein wird. Die experimentelle Erforschung der in Betracht kommenden Erscheinungen gewinnt durch diese Theorie weitreichende Gesichtspunkte und dankenswerte Aufgaben.

3. Bedeutung der Ionisierung durch Ionenstoss für das elektrische Leuchten der Gase. — Gegenwärtig vertritt ein Teil der Physiker weit auseinandergehende Ansichten über das Wesen des elektrischen Leuchtens der Gase, der andere Teil hält eine Erklärung desselben für verfrüht.

Hat man einerseits erkannt, welche Energiemengen die Ionen in Gasen an sich ansammeln, welch riesige Geschwindigkeit die negativen Elektronionen gewinnen können, hat man sich andererseits mit der Vorstellung vertraut gemacht, dass durch den Stoss eines mit ungeahnter Geschwindigkeit heranschiessenden Ions ein neutrales Atom so mächtig in seinem Gefüge erschüttert wird bis zur Lostrennung eines negativen Elektrons, so kann man sich der Frage nicht mehr erwehren, ob nicht bei der Ionisierung durch Ionenstoss an dem zurückbleibenden Atomion durch die sehr schnell verlaufende Änderung der elektromagnetischen Felder seiner Elektronen elektromagnetische Ausstrahlung verursacht wird.

An anderer Stelle soll der Zusammenhang zwischen der Ionisierung durch Ionenstoss und dem elektrischen Leuchten der Gase dargelegt werden. Hier genüge der Hinweis auf folgende zwei Thatsachen. In einem elektrisch durchströmten Gase tritt an einer Stelle das elektrische Leuchten erst dann in merklicher Stärke auf, wenn dort die Ionisierung durch Ionenstoss beginnt. Ist ein Gemisch von zwei Gasen vom Glimmstrom durchflossen, so ist bei höherem Druck nur das Spektrum desjenigen Gases wahrzunehmen, für welches die Ionisierungsspannung des negativen Elektronions kleiner ist, welches also leichter ionisiert wird.

4. Mittlere freie Weglänge der Ionen und Ionisierungsspannung als neues Charakteristikum für Gase, Kathodenfall als neues Charakteristikum für Metalle. — Wir müssen jedes neue Charakteristikum der Materie willkommen heissen; einerseits bedeutet es an sich eine Bereicherung der Erkenntnis der physikalischen Erscheinungswelt, andererseits wirft es unter Umständen auf andere schon bekannte Eigenschaften oder Beziehungen ein aufklärendes Licht. Als neue Eigen-

schaft der Gase haben wir die mittlere freie Weglänge der Ionen in ihnen zu betrachten, sowohl diejenige des positiven, wie diejenige des negativen Ions; beide sind voneinander und von derjenigen des Moleküls verschieden. Untersucht muss werden die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von dem Gasdruck, der Geschwindigkeit und der Temperatur.

Ein ungleich wichtigeres Charakteristikum stellen die Ionisierungsspannungen für ein Gas dar. Es existieren deren für ein jedes Gas im ganzen vier; die Ionisierungsspannung des positiven und des negativen Ions je im Gasinnern und in der Grenzschicht gegen ein Metall. Aus den bis jetzt vorliegenden in dieser Hinsicht recht kümmerlichen Messungen seien für die Ionisierungsspannung des negativen Elektronions im Gasinnern folgende ungefähre Werte entnommen: Wasserstoff 33, Stickstoff 45, Sauerstoff 50 Volt; noch kleiner als in Wasserstoff ist die Ionisierungsspannung in Quecksilberdampf und wahrscheinlich im Dampf sämtlicher anderer Metalle.

Die Ionisierungsspannung des positiven Ions für ein Gas gegen ein Metall ist gleich dem normalen Kathodenfall. In ihr zeigt sich ein eigentümlicher Einfluss der Metallteilchen auf die Ionisierung eines Gases in ihrer Wirkungssphäre. Der normale Kathodenfall erscheint darum sowohl für ein Gas wie für ein Metall als ein ganz eigenartiges Charakteristikum.

5. Ionenenergie der Elemente im gasförmigen Zustand. — Die Untersuchung der Kathodenstrahlen in verschiedenen Gasen hat ergeben, dass die negativen Elektronionen in den verschiedenen Fällen gleichartig sind. Die Untersuchung der aus einem Metall[1]) durch ultraviolette Bestrahlung frei gemachten negativen Elektronionen hat für diese Übereinstimmung mit denjenigen in Gasen ergeben. Dadurch erscheint die Hypothese motiviert, dass alle chemischen Elemente wenigstens ein negatives Elektron in ihrem Gefüge besitzen, das in ihnen allen die gleiche Masse und elektrische Ladung besitzt.

Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal stellt für die verschiedenen chemischen Elemente das Atomgewicht und das Spektrum dar. Für die Erforschung und das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente wird die Einführung und das Studium eines dritten charakteristischen Merkmals von einer weittragenden Bedeutung sein. Dies ist die Ionenenergie, d. h. die Differenz potentieller Energie des allen Elementen gemeinsamen negativen Elektrons im freien und im gebundenen Zustande.

Die Ionenenergie des negativen Elektrons in Bezug auf ein positives Atomion ist, wie an anderer Stelle bereits dargelegt wurde, abhängig von der Art des Mediums, in dem sich das Elektron zusammen mit seinem Atomion befindet. Den grössten Wert besitzt sie im reinen Äther (Dielektrizitätskonstante Eins). Da die Dielektrizitätskonstante schwach ionisierter Gase nur wenig von Eins verschieden ist, so ist die Ionenenergie der Elemente im gasförmigen Zustande nur wenig kleiner als die auf den reinen Äther bezogene Ionenenergie.

Nun besitzen wir zwar bis jetzt noch kein Mittel, die Ionenenergie selbst für die verschiedenen Elemente im gasförmigen Zustand zu bestimmen. Indes können wir doch obere Grenzwerte für dieselbe angeben. Wie schon oben gesagt wurde, ist die Ionisierungsarbeit grösser oder mindestens gleich der Ionenenergie; die Ionisierungsarbeit ist aber gleich der Ionisierungsspannung. Da die Ionisierungsspannung des negativen Elektronions die kleinste bis jetzt bekannte Ionisierungsarbeit ist, so stellt sie eine obere Grenze der Ionenenergie der verschiedenen Elemente im gasförmigen Zustand dar. Wir dürfen vermuten, dass die Ionenenergie unter sonst gleichen Umständen um so kleiner ist, je kleiner die Ionisierungsspannung des negativen Elektronions für das betreffende Element ist.

Für die Ionenenergie der Elemente im gasförmigen Zustand kann bis jetzt folgende von kleinen zu grösseren Werten laufende Reihe aufgestellt werden: Metalle (Quecksilber), Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff.

In anderem als im gasförmigen, nämlich im flüssigen oder festen Zustand ist die Ionenenergie der Elemente kleiner; beeinflusst wird die Ionenenergie eines Elementes auch dadurch, dass es in Mischung (Lösung, chemische Verbindung) mit anderen Elementen gebracht wird. Indes werden sich auch in diesen Fällen bei angenähert gleichen Umständen die Elemente hinsichtlich ihrer Ionenenergie in nahezu derselben Reihe ordnen wie im gasförmigen Zustande.

6. Selbstionisation der Elemente, metallischer Zustand. — Die Verschiedenheit der Ionenenergie der verschiedenen chemischen Elemente hat wichtige Folgen in deren physikalischem und chemischem Verhalten. Wir beschränken uns hier darauf, einige Folgerungen für die Ionisierung oder die elektrische (elektrolytische) Dissoziierung zu ziehen. Folgende Sätze können wir vorderhand als Regeln, wenn auch nicht als ausnahmsfreie Gesetze, aufstellen.

Für verschiedene Elemente ist unter sonst gleichen Umständen die Ionisierungsarbeit um

1) Vergl. E. Riecke, Elektronentheorie der Metalle. Wied. Ann. 66, 357, 1899.

so kleiner, je kleiner ihre Ionenenergie ist; oder aus einem Atom wird um so leichter, bei Aufwand von um so kleinerer Energie ein negatives freies Elektron (Elektronion) gewonnen, je kleiner seine Ionenenergie ist.

In der Volumeneinheit eines Elementes (Metalles, elementaren Gases) ist bei gewöhnlicher Temperatur immer ein Teil der Atome elektrisch dissoziiert oder ionisiert. Diese Selbstionisation hängt einmal von dem Aggregatzustande ab, sie ist im flüssigen und festen Zustande grösser als im gasförmigen, in diesem ist sie nur mit besonderen Methoden nachweisbar. Sodann hängt die Selbstionisation von der Ionenenergie des betreffenden Elementes ab; unter sonst gleichen Umständen ist sie um so grösser, je kleiner die Ionenenergie in dem betreffenden Falle ist. Die grosse Selbstionisation der Metalle im festen oder flüssigen Zustand erklärt sich daraus, dass die Ionenenergie der Metalle kleiner ist als diejenige der elementaren Gase (Stickstoff, Chlor, Sauerstoff u. s. w.) und der übrigen Metalloide wie Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff. Der metallische Zustand ist demgemäss charakterisiert durch die Selbstionisation und diese wird ihrerseits bestimmt durch die Ionenenergie.

7. Vorzeichen der elektrolytischen Dissoziation. — Die Selbstionisation eines Elementes (Metalles, elementaren Gases) beruht darauf, dass eine Anzahl ursprünglich neutraler Teilchen in ein freies negatives Elektron und ein positives Restion (Atomion) zerfallen ist. Hierbei kann das freie negative Elektron entweder für sich allein, unbeladen mit fremder neutraler Masse (Elektronion) oder gebunden an ein oder mehrere neutrale Atome (Molion, von moles = Masse) auftreten.

Die Ionenenergie ist, wie schon mehrmals betont wurde, abhängig von der Art des Mediums, in dem sich das betreffende Element befindet. Bringt man beispielsweise neutrale Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Metallatome für sich oder als Bestandteile einer chemischen Verbindung in Wasser oder eine andere Flüssigkeit, so wird ihre Ionenenergie kleiner. Dieser Erscheinung ist analog die Erniedrigung der Ionenenergie und Ionisierungsarbeit durch ein Metall in einer an sie grenzenden Gasschicht (katalytische Wirkung eines Metalles bei der Ionisierung von Gasen, Ann. d. Physik **7**, 419, 433, 1902).

Die Ionisierung (elektrolytische Dissoziierung) von chemischen Verbindungen (Säuren, Metallsalzen) in Lösungen beruht wie die Selbstionisierung der Elemente darauf, dass sich von einem elementaren Bestandteil (Atom) der Verbindung ein negatives Elektron loslöst und jenen elementaren Bestandteil positiv und frei zurücklässt. Das positive Ion ist darum auch in diesem Falle ein Atom oder Atomgruppe (Atomion); das von ihm freiwerdende negative Elektron bleibt indes nunmehr nicht unbeladen mit fremder neutraler Masse, sondern wird zumeist von dem anderen, negative Elektronen stärker anziehenden, metalloidalen Bestandteil der zerlegten chemischen Verbindung festgehalten; das negative Ion in den gewöhnlichen Elektrolyten ist darum ein Molion.

Stellt man sich auf den vorstehenden Standpunkt, so kann man folgenden Satz aufstellen. In einer Lösung verliert derjenige Bestandteil einer chemischen Verbindung leichter sein negatives Elektron und wird positiv, für welchen die Ionenenergie kleiner ist. Da die Metallionen in Lösungen in der Regel positiv, die ein oder mehrere Metalloide enthaltende Radikalionen negativ sind, so müssen wir schliessen, dass für jene die Ionenenergie kleiner ist als für diese; so werden bei der elektrolytischen Dissoziierung von HCl, HNO_3, $HgCl_2$ die Ionen H und Hg positiv, Cl und NO_3 negativ. Dies steht in Übereinstimmung damit, dass im gasförmigen Zustand die Ionenenergie (Ionisierungsspannung) der Metalle (H, Hg) kleiner ist als diejenige der Metalloide (Cl, N, O).

8. Schlussbemerkung. — Der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist nicht und kann nicht sein, auf so beschränktem Raume eine ausführliche, streng geschlossene Theorie zu geben; für eine solche fehlt zur Zeit noch eine hinreichend breite und sichere experimentelle Grundlage. Der wesentliche Zweck der vorliegenden Mitteilung ist, auf die Bedeutung aufmerksam zu machen, welche die Ionisierung der Gase durch Ionenstoss besitzt, insbesondere als Eingangsthor in ein neues Land, in die Energetik des chemischen Atoms.

Göttingen, den 1. Mai 1902.

(Eingegangen 10. Mai 1902.)

Zeemaneffekt und Elektronenladung.

Von Eduard Riecke.[1])

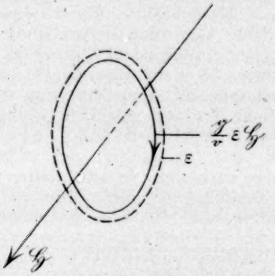
Lorentz ersetzt in seiner elementaren Theorie des normalen Zeemaneffektes die lineare Schwingung eines Elektrons durch drei Komponenten, eine lineare Komponente p, parallel mit der Richtung der Kraftlinien, zwei cirkulare Komponenten c_r und c_l in einer zu den Kraftlinien senkrechten Ebene. Er ersetzt dann die Wirkung des Magnetfeldes auf die ursprüngliche, beliebig orientierte Schwingung durch seine Wirkung auf die drei Komponenten so, als ob diese von drei verschiedenen Elektrons ausgeführt würden. Wir betrachten zunächst die rechts cirkulare Schwingung c_r.

1) Vorgetragen in der phys. Gesellsch. zu Göttingen.

Solange das Feld nicht erregt ist, besteht Gleichgewicht zwischen der nach dem Mittelpunkte des Kreises gerichteten Anziehung fr und der Centrifugalkraft $4\pi^2 n^2 r \mu$; hier bezeichnet r den Halbmesser des Kreises, n die Schwingungszahl, μ die Masse des Elektrons. Wir erhalten die Beziehung:

$$4\pi^2 n^2 \mu = f.$$

Wird das Feld erregt, und haben die Kraftinien die in der Figur gezeichnete Richtung,



so wirkt nach aussen eine elektromagnetische Kraft von der Stärke $\frac{\mathfrak{g}}{v} \varepsilon \mathfrak{H}$. Hier ist $\mathfrak{g}$ die Bahngeschwindigkeit des Elektrons, ε seine Ladung, $\mathfrak{H}$ die Stärke des Magnetfeldes, v die Lichtgeschwindigkeit. Die Bahn des Elektrons wird durch die Wirkung des Magnetfeldes erweitert; bezeichnen wir den neuen Bahnhalbmesser mit r_1, die neue Schwingungszahl mit n_1, so ist

$$\mathfrak{g} = 2\pi n r = 2\pi n_1 r_1.$$

Die Gleichgewichtsbedingung für die erweiterte Kreisbahn ist:

$$f r_1 = 4\pi^2 n_1{}^2 r_1 \mu + \frac{2\pi n_1 r_1}{v} \varepsilon \mathfrak{H}.$$

Setzen wir hier für f den zuvor angegebenen Wert, so ergiebt sich die Gleichung:

$$n^2 - n_1{}^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{v\mu} \mathfrak{H} n_1.$$

Wenden wir dieselbe Betrachtung an auf ein links rotierendes Elektron, so ergiebt sich für seine Schwingungszahl im Magnetfelde:

$$n_2{}^2 - n^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{v\mu} \mathfrak{H} n_2.$$

Die Addition der Gleichungen giebt die bekannte Formel für die Schwingungsdifferenz der äusseren Linien eines Triplets:

$$n_2 - n_1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{v\mu} \mathfrak{H}.$$

Zeeman hat diese Formel angewandt auf das Triplet des Kadmiums. Hier ist in einem Felde von 32000 Einheiten $n_2 - n_1 = 12{,}62 \times 10^{10}$; daraus folgt:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 743 \times 10^{15}.$$

Der durch die Gleichung für $n_2 - n_1$ gegebene Zusammenhang zwischen dem Zeemaneffekte und der Elektronenladung kann aber noch allgemeiner gefasst werden. Nach den Messungen von Runge und Paschen[1]) wird die erste Linie der zweiten Nebenserie des Quecksilbers im Magnetfelde in 9 Linien zerlegt; ordnet man diese Linien nach ihren Schwingungszahlen, so haben sie alle untereinander denselben Abstand u, und zwar ist in einem Magnetfelde von der Stärke 24600 die Schwingungsdifferenz zweier benachbarter Linien $u = 1{,}62 \times 10^{10}$. Will man diese Differenz vergleichen mit der Schwingungsdifferenz benachbarter Linien des Kadmiumtriplets, so muss man die Differenzen auf gleiche Feldstärken reduzieren. Dieses geschieht durch Division mit der Feldstärke. Die so erhaltenen Zahlen werden wir reduzierte Fundamentalabstände nennen. Bei dem Triplet des Kadmiums werde der reduzierte Fundamentalabstand mit w_1 bezeichnet; dann ist:

$$2 w_1 = \frac{n_2 - n_1}{\mathfrak{H}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{v\mu}.$$
$$= \frac{12{,}62 \times 10^{10}}{32000}.$$

Somit

$$w_1 = 19{,}69 \times 10^5.$$

Andererseits ist bei Quecksilber nach Paschen und Runge:

$$u_1 = \frac{1{,}62 \times 10^{10}}{24600} = 6{,}58 \times 10^5,$$

und daher

$$2 w_1 = 6 u_1.$$

Daraus folgt, dass je zwei Linien des Quecksilbers, deren reduzierte Schwingungszahlen sich um das Sechsfache des Fundamentalabstandes u_1 unterscheiden, denselben Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ geben, wie die Kadmiumlinien. Man kann eine grosse Reihe solcher Linienpaare finden, da der Fundamentalabstand u_1 für die magnetische Zerlegung aller Linien der zweiten Nebenserie des Quecksilbers massgebend ist. Der so gefundene Wert $\frac{\varepsilon}{\mu} = 743 \times 10^{15}$ weicht erheblich ab von dem aus der Theorie der Kathodenstrahlen folgenden $\frac{\varepsilon}{\mu} = 559 \times 10^{15}$. Man wird den Grund für diese Abweichung zunächst darin finden, dass die elementare Theorie des Zeemaneffektes auf die komplizierten Zerlegungen der Serienlinien des Quecksilbers überhaupt nicht anwendbar ist. Es fällt aber auf, dass 559 nahezu gleich $\frac{3}{4}$ von 743 ist. Die Gleichungen:

$$\frac{3}{2} w_1 = \frac{9}{2} u_1 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{v\mu}$$

1) Über die Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde. Abh. d. k. Preuss. Akad. d. Wiss. 1902.

müssen also nahezu denselben Wert für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ geben, wie die Messungen an Kathodenstrahlen. Nun ist

$$\frac{9}{2} u_1 = 29{,}61 \times 10^5.$$

Man kann hiernach sagen, dass alle Linienpaare, deren reduzierter Abstand $29{,}61 \times 10^5$ beträgt, für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ den Wert der Kathodenstrahlen geben müssen.

Im Spektrum des Quecksilbers treten nun neben den Serien noch isolierte Linien auf, die im Magnetfelde in Triplets zerlegt werden. Der Abstand der äusseren Linien dieser Triplets ist nach Paschen und Runge in einem Magnetfelde von der Stärke 24600 im Mittel gleich $2{,}43 \times 3 \times 10^{10}$; der reduzierte Abstand gleich $\frac{2{,}43 \times 3 \times 10^{10}}{24600} = 29{,}63 \times 10^5$, also sehr nahe gleich $\frac{9}{2} u_1$ Man kann hieraus schliessen, dass die Triplets der isolierten Quecksilberlinien für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ nahe denselben Wert geben müssen wie die Kathodenstrahlen. In der That ergiebt sich aus der Gleichung:

$$29{,}63 \times 10^5 = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{v\mu}$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 558{,}5 \times 10^{15},$$

also beinahe genau derselbe Wert wie bei den Kathodenstrahlen.

Es liegt nahe zu vermuten, dass alle wahren Triplets denselben Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ geben werden, und dass die bei dem Kadmiumtriplet gefundene Abweichung daher rührt, dass dieses kein wirkliches Triplet ist. Das Kadmium gehört zu der Gruppe des Quecksilbers; die blaue Kadmiumlinie ist eine Linie der zweiten Nebenserie, und zwar die zweite Linie des ersten Triplets. Bei dem Quecksilber wird aber nach den Messungen von Paschen und Runge die entsprechende Linie im Magnetfelde in 6 Linien zerlegt, deren reduzierte Abstände durch das Schema gegeben werden:

$$-4u_1, \; -3u_1, \; -u_1, \; +u_1, \; +3u_1, \; +4u_1.$$

Nach Analogie muss man schliessen, dass auch die Kadmiumlinie im Magnetfelde in 6 Linien zerlegt wird. Aus der Beziehung $2w_1 = 6u_1$ folgt dann, dass die äusseren Linien des scheinbaren Kadmiumtriplets den Linien $-3u_1$ und $+3u_1$ des Quecksilbers entsprechen.[1])

1) Die vorstehenden Betrachtungen lassen eine gewisse Erweiterung zu auf Grund neuerer Ergebnisse, über welche Herr Runge in einer Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Göttingen berichtet hat. Herr Runge war so freundlich, uns einen Auszug aus seinem Vortrage zuzusenden, der in der nächsten Nummer der Zeitschrift erscheinen wird.

(Eingegangen 31. Mai 1902.)

Bemerkung über die Messung der luftelektrischen Zerstreuung bei Ballonfahrten.

Von R. Börnstein.

Gelegentlich der Berliner Tagung der internationalen Kommission für wissenschaftliche Luftschiffahrt kam eine Besprechung und Vereinbarung zu stande, laut deren man bei künftigen Fahrten in gleichmässiger Weise Zerstreuungsmessungen mit dem Apparat der Herren Elster und Geitel anstellen wollte, wie es durch die Herren Ebert und Linke ja bereits mehrfach und erfolgreich ausgeführt wurde. Wenn, wie zu hoffen, es sich dabei um Hochfahrten handelt, so dürfte die gelegentliche Beobachtung, über die ich nachstehend berichte, Anlass zur Vermeidung störender lichtelektrischer Wirkung geben.

Ein Zerstreuungsapparat der erwähnten Art war im Zimmer aufgestellt, der mit schwarzem Papier überzogene Zerstreuungskörper befand sich an seinem Platz und in leitender Verbindung mit den Aluminiumblättchen, ihn umgab der aus geschwärztem Messing bestehende und zur Erde abgeleitete Schutzcylinder ohne seinen Deckel. Durch positive Ladung des Zerstreuungskörpers wurden die Blättchen in starker Divergenz gehalten. Als nun zufällig die Strahlen einer elektrischen Bogenlampe schräg von oben her auf den Apparat fielen, verschwand die Divergenz der Blättchen sogleich. Durch naheliegende Versuche konnte festgestellt werden, dass es die Innenseite des Schutzcylinders war, an welcher diese Lichtwirkung ihren Sitz hatte. Die ultravioletten Strahlen des durch keine Glasschicht beeinflussten elektrischen Lichtes verursachten an der erwähnten Stelle das Ausströmen negativer Elektrizität, durch welche die positive Ladung des benachbarten Zerstreuungskörpers alsbald neutralisiert wurde. Auch die Aussenseite des Schutzcylinders konnte, wenn sie mit der Erde verbunden und neben dem positiv geladenen Zerstreuungskörper bestrahlt wurde, die Entladung herbeiführen.

Nun enthält allerdings das Sonnenlicht bei unserer gewöhnlichen, am Boden ausgeführten Beobachtungsweise viel weniger ultraviolette Strahlen, als das elektrische Bogenlicht. Und die Herren Elster und Geitel haben auch im Gebirge bis zu 3000 m Meereshöhe ausdrücklich festgestellt, dass die Teile ihres Zerstreuungsapparates „nicht lichtelektrisch" sind, d. h. durch Sonnenlicht nicht zur Abgabe negativer Elektrizität veranlasst werden. Aber wir wissen

nicht, ob die freie Atmosphäre ebenso auf die Strahlen wirkt, wie die den Bergen benachbarte Luft; und wir wissen noch weniger, welchen Betrag an ultravioletter Strahlung dasjenige Sonnenlicht enthält, das bei Hochfahrten, also in 6000 m Höhe und darüber, auf die Apparate einwirken würde. Und darum dürfte es sich für Hochfahrten empfehlen, denjenigen Apparatteilen, welche von Sonnenstrahlen getroffen werden können, eine Oberfläche zu geben, welche ganz zweifellos keine merkliche Reaktion auf ultraviolettes Licht zeigt. Ein einfacher Weg, der zu diesem Ziele führen würde, besteht in der Bekleidung der betreffenden Flächen mit einer geeigneten Papiersorte.

(Eingegangen 2. Juni 1902.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Über die Frage des durch die elektrische Konvektion erzeugten Magnetfeldes und über andere ähnliche Fragen.[1])

Von A. Righi.

1. Einleitung.

Es ist bekannt, dass die Maxwellsche Theorie die Erzeugung eines Magnetfeldes durch bewegte elektrische Ladungen voraussehen lässt, und dass diese Annahme durch die von Rowland[2]) im Jahre 1876 vorgenommenen und von ihm selbst und Anderen später wiederholten Versuche vollauf bestätigt worden ist.

Es wird zweckmässig sein, wenn wir hier gleich drei andere Erscheinungen in Betracht ziehen, deren Existenz sich gleichfalls aus der Theorie ergiebt, und welche mit der soeben erwähnten in einem gewissen Zusammenhange stehen. Ich werde deshalb meine Betrachtungen auf die folgenden vier Erscheinungen erstrecken:

I. Eine in Bewegung begriffene elektrische Ladung muss ein Magnetfeld erzeugen.

II. Beim Entstehen oder Verschwinden, sowie bei einer Veränderung eines Magnetfeldes muss ein elektrisches Feld entstehen.

III. Ein in Bewegung begriffener Magnetpol muss ein elektrisches Feld erzeugen.

IV. Ein Magnetfeld muss jedesmal entstehen, wenn ein elektrisches Feld entsteht, verschwindet oder Veränderungen erleidet.

Von diesen Erscheinungen kann die zweite, wie Lippmann 1889[3]) gezeigt hat, als Folge aus der ersten und dem Prinzip der Erhaltung der Energie gelten.

Die dritte und vierte, die auf die gleiche Weise miteinander verknüpft sind, ergeben sich aus den beiden ersten auf Grund der Reziprozität zwischen den elektrischen und magnetischen Kräften, wie sie uns in den Fundamentalgleichungen in der Gestalt, die sie durch Hertz erhalten haben, am evidentesten entgegentritt.

Für denjenigen, dem die erste Erscheinung als durch das Experiment erwiesen gilt, kann das wirkliche Bestehen der drei übrigen keinem vernünftigen Zweifel unterliegen. Und obgleich eine durchaus sichere experimentelle Bestätigung für die zweite Erscheinung noch nicht erreicht, und für die letzten beiden die experimentelle Bestätigung meines Wissens noch nicht einmal versucht worden ist, so muss doch der Nachweis der ersten der obigen Erscheinungen notwendigerweise auch die Überzeugung von der Existenz der drei übrigen mit sich bringen.

Neuerdings jedoch haben die Versuche des Herrn Crémieu den Schatten eines Zweifels auf das thatsächliche Bestehen des von Rowland konstatierten Phänomens geworfen; auf Grund seiner Versuche hat sich der französische Physiker sogar zu dem Ausspruche berechtigt geglaubt, dass die elektrische Konvektion kein Magnetfeld erzeuge.

Wollten wir diese mit solcher Entschiedenheit vorgetragene Schlussfolgerung ohne weiteres acceptieren, so müssten wir eine Theorie, die doch, zumal in den letzten Jahren, so viele glänzende Bestätigungen erhalten hat, entweder vollständig aufgeben, oder wir müssten uns zum mindesten zu einer einschneidenden Abänderung derselben verstehen. Wir sehen somit, dass die Frage, ob durch die elektrische Konvektion ein magnetisches Feld erzeugt wird oder nicht, gegenwärtig eine grundlegende Bedeutung erlangt, und dass keine Erörterung oder Thatsache, die auch nur im mindesten zu ihrer Lösung beitragen kann, vernachlässigt werden darf.

Diese Betrachtung mag die gegenwärtige Mitteilung rechtfertigen, die vor allem eine kritische Übersicht über die von den verschiedenen Verfassern angestellten Versuche und die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen enthalten soll.

2. Die Versuche von Rowland, Lecher u. a.

Bei seinen ersten Versuchen liess Rowland, nach einer von Helmholtz darüber gemachten

1) Vortrag auf der fünften Jahresversammlung der italienischen physikalischen Gesellschaft in Bologna am 25. September 1901.
2) Pogg. Ann. **158**, 487.
3) C. R. **89**, 151.

Mitteilung [1]), auf eine der beiden Nadeln eines überaus empfindlichen astatischen Systems eine mit Elektrizität geladene und in rascher Drehung um ihre Achse begriffene Scheibe wirken. Zumeist bestand diese Scheibe aus vergoldetem Ebonit, wobei manchmal die Vergoldung in einzelne Sektoren zerlegt war, um die Entstehung von Strömen in der Metallschicht durch Induktion seitens des magnetischen Feldes der Erde abzuschwächen.

Auch eine rotierende Glasscheibe, deren Ladung durch feste, nach Art der Kämme einer Influenzmaschine angeordnete Kämme erfolgte, kam zur Anwendung. Die rotierende Scheibe befand sich stets zwischen zwei festen Scheiben aus vergoldetem Glas (nur wenn die rotierende Scheibe aus unbelegtem Glas bestand, so kam, um für die Kämme Platz zu lassen, nur eine feste Scheibe zur Verwendung); und diese festen Scheiben waren, um die Kapazität der rotierenden Scheibe und damit bei gleichem Potential die elektrische Ladung an ihrer Oberfläche zu steigern, mit der Erde verbunden. Um ferner zu vermeiden, dass das astatische System gleich einem beliebigen anderen Leiter durch die elektrische Kraft eine Ablenkung erleiden könnte, war dasselbe von einer messingnen Hülle umgeben, die zum Erdboden abgeleitet war und nur eine kleine Öffnung für die optische Bestimmung der Ablenkungen hatte. Aus besonderer Vorsicht wurde auf diese Öffnung noch ein metallischer Hohlkegel aufgesetzt.

Die erhaltenen Ablenkungen waren nicht merklich verschieden von denjenigen, welche sich aus den Versuchsdaten durch Rechnung ergeben hatten.

Ähnliche Versuche wie diejenigen Rowlands wurden später von E. Lecher [2]) ausgeführt. Derselbe liess eine vertikale Scheibe aus Messing oder aus Pappdeckel mit Graphitüberzug, die durch eine Holtzsche Maschine auf ein Potential von bis zu 5000 Volt geladen wurde, mit einer bis zu 200 Umdrehungen pro Sekunde betragenden Geschwindigkeit um eine Achse rotieren. Er hätte auf diese Weise an einem nahe zum Mittelpunkte der Scheibe aufgestellten Magnetometer viel grössere Ablenkungen erhalten müssen, als sie Rowland beobachtet hatte; thatsächlich jedoch vermochte er überhaupt keine merkliche Wirkung zu konstatieren. Diese Arbeit von Lecher scheint kaum bekannt geworden zu sein; wenigstens findet man sie nur sehr selten citiert.

Später unternahm Röntgen ähnliche Versuche, um die magnetische Kraft einer rotierenden Scheibe nachzuweisen, die jedoch nicht aus einem Leiter mit direkt zugeführter Ladung, sondern aus einem Isolator bestand und sich zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Metallscheiben, also den Armaturen eines Kondensators, befand. Eine derartige Scheibe muss sich so verhalten, wie wenn sie auf ihren beiden Flächen mit entgegengesetzten Ladungen behaftet wäre, und diese müssen also bei ihrer Bewegung entgegengesetzte Wirkungen auf das Magnetometer hervorbringen. Die eine Nadel dieses letzteren muss sich also in sehr geringem Abstande von der rotierenden Scheibe befinden. Der Versuch ergab die erwarteten Ablenkungen. Eine geeignete Abänderung des Versuches gestattete Röntgen ferner nachzuweisen, dass die in dem erwarteten Sinne beobachteten Ablenkungen nicht etwa einer von den Armaturen aus auf die rotierende Scheibe übertragenen wirklichen Ladung zuzuschreiben waren.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass auch bei den Röntgenschen Versuchen ein Schirm aus leitendem Material den Raum in zwei Teile trennte, in deren einem sich das Magnetometer, in deren anderem sich der rotierende Körper befand.

Die Berechnungen, die Rowland vorgenommen hatte, um die Grösse der Ablenkungen bei seinen Versuchen festzustellen, erfuhren eine Kritik von seiten F. Himstedts [1]), der es unternahm, die gleiche Untersuchung mit Hilfsmitteln zu wiederholen, welche sehr beträchtliche Ablenkungen gestatten sollten. Wegen der Foucaultschen Ströme, die in ihnen auftreten mussten, verzichtete Himstedt auf die Benutzung vergoldeter Scheiben; auch der Ebonit wurde, schon weil sich keiner ausfindig machen liess, der nicht stark magnetisch war, ausgeschlossen, und es kamen statt dessen mattgeschliffene Glasscheiben mit Graphitüberzug zur Verwendung. Statt einer einzigen rotierenden Scheibe benutzte Himstedt zwei einander nahe und parallele, deren Achsen der gleichen Geraden angehörten. Der mit Graphit bedeckte und elektrisierte Teil bildete auf jeder Scheibe einen nahe zum Rande befindlichen Ring; ferner befand sich von den beiden Nadeln des astatischen Reflexionsmagnetometers die eine auf der Innenseite der Ringe, die andere dagegen höher und ausserhalb, so dass sich der Himstedtsche Apparat mit einem Wiedemannschen Galvanometer vergleichen lässt, dessen Spulen durch die rotierenden leitenden Ringe dargestellt werden. Auch bei dieser Versuchsanordnung war das Magnetometer von einer luftdicht schliessenden und nicht isolierten metallischen Hülle umgeben und befand sich also in einem Teile des Raumes, der durch einen leitenden Schirm von demjenigen Teile abgesondert war, in welchem die elektrische Konvektion erfolgte. Dazu trugen je-

1) Pogg. Ann. **158**, 487.
2) Rep. d. Phys. **20**, 157, 1884; Beibl. **8**, 665, 1884.

1) Wied. Ann. **38**, 560, 1889.

doch noch andere, nicht isolierte Leiter bei, nämlich vier mit Stanniol überzogene und zum Boden abgeleitete Glasscheiben, die sich in der Nähe der rotierenden Scheiben parallel zu denselben befanden, und von welchen die beiden mittleren die beweglichen Scheiben von dem Magnetometer trennten.

Die erhaltenen Ablenkungen waren, den Annahmen entsprechend, sehr beträchtlich, und zeigten die Eigentümlichkeiten, welche man erwartet hatte; nur waren die Ablenkungen nicht immer proportional dem Potential der rotierenden Scheiben, was Himstedt zur Aufstellung der Hypothese veranlasste, dass bei hohen Potentialen nur ein Teil der Ladung von der Bewegung mitgetragen werde, während der Rest im Raume unbeweglich bleibe. Auf alle Fälle aber hielt er durch seine Versuche die Hervorbringung einer magnetischen Kraft durch die elektrische Konvektion für erwiesen.

Im Jahre 1889 nahm Rowland gemeinsam mit C. T. Hutchinson[1]) seine Untersuchung mit einem vollkommeneren Apparat als dem zuerst benutzten wieder auf. Zwei vergoldete Scheiben aus Ebonit, deren Vergoldung in Sektoren eingeteilt war, wurden mit ihren Ebenen parallel zum magnetischen Meridian aufgestellt und zur Verhinderung des Elektrizitätsverlustes vom Rande der Scheiben mit Schutzringen umgeben. Ihre Ladung erhielten sie durch eine Holtzsche Maschine und das Potential wurde mit einem absoluten Elektrometer gemessen. Die rotierenden Scheiben waren von dem Magnetometer mit astatischen Nadeln, welches sich zwischen ihnen befand und durch ein geschlossenes Rohr gegen Luftströmungen geschützt war, durch zwei vergoldete und zum Boden abgeleitete Glasscheiben getrennt, welche die Nadeln gegen elektrische Einwirkungen absonderten und zugleich die Kapazität der beweglichen Sektoren erhöhten.

Nach vielen Versuchen und mehrfachen Verbesserungen gelang es den beiden Experimentatoren, Ablenkungen zu bekommen, deren Vorzeichen mit dem Drehungssinne und dem Vorzeichen der elektrischen Ladungen wechselte, und deren Grösse ziemlich dem vorausberechneten Werte entsprach. Freilich waren dieselben bei Umkehrung der Drehungsrichtung der Scheiben dem absoluten Betrage nach nicht genau gleich, wonach zu vermuten sein würde, dass die zahlreichen Fehlerquellen nicht alle beseitigt oder in Rechnung gezogen worden seien.

So wünschenswert es nun auch gewesen wäre, von der Existenz einer durch die elektrische Konvektion erzeugten magnetischen Kraft einen reineren und direkteren Beweis zu haben, so hatte doch vor Crémieu niemand bezüglich derselben einen Zweifel ausgedrückt. Wahrscheinlich war jedermann geneigt, auch bei Fehlen jedes experimentellen Beweises das Vorhandensein dieser Kraft zuzugeben; immerhin aber empfand man, nachdem Crémieu gerade die entgegengesetzte Meinung ausgesprochen hatte, sofort das Bedürfnis, zu prüfen, auf welchen Grundlagen diese Meinung beruhte.

3. Die Versuche von Crémieu.

Dieser Physiker war zur Anstellung von Versuchen nach Art derjenigen Rowlands durch den Misserfolg veranlasst worden, dem er begegnet war, als er die zweite der eingangs aufgeführten Erscheinungen experimentell verwirklichen wollte; offenbar war es dieser Misserfolg, der auch betreffs der ersten Erscheinung Zweifel in ihm entstehen liess.

Anstatt wie Rowland, Himstedt u. a. eine rotierende mit Elektrizität geladene Scheibe auf eine Magnetnadel wirken zu lassen, brachte Crémieu[1]) in die Nähe der Scheibe einen Leitungskreis, in den ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet war und beobachtete, ob dieses Instrument einen induzierten Strom anzeigte, wenn die Scheibe, während sie rotierte, geladen oder entladen, oder wenn ihre Ladung umgekehrt wurde. Ein rotierender Stromunterbrecher bewirkte in kurzen Intervallen die Umkehrung der Ladung der Scheibe und stellte zugleich die geeigneten Verbindungen her, durch welche die Wirkungen auf das Galvanometer sich summierten. Er verwendete als rotierende Scheibe nacheinander eine unbedeckte oder mit einer Kautschukmembran überzogene Scheibe aus Aluminium, oder endlich eine auf drei voneinander isolierten Sektoren vergoldete Ebonitscheibe. In keinem Falle erhielt er die von der Theorie geforderte Ablenkung des Galvanometers.

Nach Konstatierung dieses negativen Ergebnisses änderte Crémieu die Versuchsanordnung so ab, dass sie möglichst getreu derjenigen Rowlands glich. Er liess nämlich die rotierende Scheibe auf eine Magnetnadel einwirken.[2]) Die Scheibe, die aus Ebonit bestand, hatte vergoldete Sektoren und rotierte zwischen nicht isolierten Messingplatten, die in geringem Abstand zu ihr parallel waren. Auf der der rotierenden Scheibe zugekehrten Seite waren auf den Messingplatten dünne Platten aus Glimmer befestigt, welche Stanniolsektoren trugen, die getrennt voneinander mit dem Erdboden in Verbindung standen. Nach Rowland hätte das Magnetometer bei seinen verschiedenen Versuchen Ablenkungen von 12 bis 175 Skalenteilen erfahren müssen, während in Wirklichkeit überhaupt keine Ablenkung beobachtet wurde.

1) Phil. Mag. Juni 1889, 445.

1) C. R. **130**, 1544.
2) C. R. **131**, 797.

Bei diesen Versuchen befanden sich zwischen dem Magnetometer und der rotierenden Scheibe die auf den Glimmer geklebten Stanniolsektoren, sowie eine der Messingplatten. Wurde dieses System durch eine einfache Ebonitplatte mit Stanniolbelag ersetzt, also der Versuch wie bei Rowland angeordnet, so erhielt Crémieu das gleiche Resultat wie jener, das heisst er bekam Ablenkungen, welche sowohl nach dem Sinne wie nach der Grösse, in welcher sie auftraten, auf Rechnung einer magnetischen Wirkung der rotierenden Scheibe gesetzt werden konnten. Da aber diese Ablenkungen verschwanden, sobald zwischen Scheibe und Magnetnadel ein zweiter Leiter hinzugefügt wurde, so schrieb Crémieu dieselben einer Aufeinanderfolge momentaner Ströme zu, die in dem festen Leiter durch die Influenz seitens der rotierenden Sektoren erzeugt worden seien. Offenbar gründete sich diese Meinung auf eine Überlegung nach Art der folgenden. Die Wirkung der rotierenden Sektoren sollte in jedem Falle gleich derjenigen eines konstanten Stromes sein; die magnetische Wirkung dieses letzteren wird aber durch Zwischenlegung eines nichtisolierten Leiters nicht verhindert, folglich können die beobachteten Ablenkungen nicht durch die rotierenden Sektoren veranlasst sein.

Gleichwohl beginnt Crémieu in einer späteren Veröffentlichung[1]) mit der Mitteilung, dass er einen neuen Versuch angestellt habe, bei welchem sich keine metallische Schicht zwischen der Magnetnadel und der rotierenden Scheibe befunden habe; sehr bald aber sei er gewahr geworden, dass die Nadel durch elektrostatische Einwirkungen abgelenkt wurde, und er habe sich infolgedessen genötigt gesehen, dagegen Vorkehrung zu treffen, indem er die Scheibe von neuem mit einer leitenden Hülle, z. B. mit 0,4 mm dicken Kupferblechen, umgeben habe. Dennoch war das Ergebnis ein negatives; aber man brauchte nur die Metallhülle zu entfernen, um Ablenkungen zu bekommen, welche nach Crémieu den von Rowland beobachteten ähnlich waren, aber nach Crémieus Ansicht von kleinen Fünkchen, von der elektrostatischen Kraft u. s. w. herrührten.

Die jüngsten Versuche desselben Autors[2]) bringen keine neue Aufklärung, obschon ihre Form etwas von der gewöhnlichen abweicht und nach der Ansicht des Verf. die Möglichkeit der Existenz offener Ströme beweisen dürfte.

Eine Ebonitscheibe mit vergoldeten Sektoren rotiert zwischen zwei festen Scheiben aus demselben Material, von welchen die eine einen Stanniolsektor, die andere zwei auf den beweglichen Sektoren schleifende Metallbürstchen trägt. Eines derselben befindet sich gegenüber dem festen Sektor und es werden somit, wenn dieser z. B. positiv elektrisiert ist, die Sektoren sich durch Influenz negativ laden, indem sie, wie bei bekannten Influenzmaschinen, die positive Ladung an das Bürstchen abgeben. Da nun die beweglichen Sektoren, nachdem sie sich von dem festen Sektor entfernt haben, mit dem zweiten Bürstchen in Berührung kommen, so ist es klar, dass ein Draht, welcher die beiden Bürstchen miteinander verbindet, von einem elektrischen Strome durchflossen sein wird. Der Verf. findet, dass dieser Strom das Magnetometer ablenkt, während man keine derartige Wirkung beobachtet, wenn man das Instrument den beweglichen Sektoren nähert, obschon dieselben offenbar die gleichen Elektrizitätsmengen mit sich führen, wie sie den die Bürstchen verbindenden Draht durchströmen. Selbstverständlich musste auch bei diesem Versuche das Magnetometer durch eine leitende Hülle gegen elektrostatische Einwirkungen geschützt werden.

Der ausdrücklich hervorgehobene Vergleich zwischen dieser Versuchsanordnung und derjenigen der Influenzmaschinen legt jedoch sofort einen Einwand nahe.

Zweifellos musste bei den von Crémieu benutzten hohen Potentialen diejenige Fläche der rotierenden Scheibe, welche sich der die Sektoren tragenden gegenüber befand, schliesslich eine der Ladung der Sektoren entgegengesetzte elektrische Ladung annehmen, und auf diese Weise die magnetische Wirkung der letzteren kompensieren. Wie es scheint, hat nun der französische Physiker diesen Umstand nicht in Erwägung gezogen; derselbe kann aber bis zu einem gewissen Grade den Unterschied zwischen den Wirkungen erklären, die man erhält, wenn man das Magnetometer einmal dem die Bürstchen verbindenden Drahte, einmal den rotierenden Sektoren nahe bringt, vorausgesetzt, dass dieser letztere Versuch einige Zeit nach dem ersten vorgenommen wird.

Crémieu fasst das Ergebnis seiner Untersuchungen dahin zusammen, dass die elektrische Konvektion kein magnetisches Feld erzeugt.[1])

4. Neuere Versuche.

Diese entschiedene Behauptung konnte Rowland nicht gleichgültig lassen; und in der That liess er in den letzten Monaten seines Lebens (er starb am 16. April 1901 im Alter von 53 Jahren) in seinem Laboratorium und unter seiner eigenen Leitung durch Pender neue Versuche vornehmen.[2])

1) C. R. **132**, 327.
2) C. R. **132**, 1108.

1 L. c.
2) John Hopkins University Circulars (20), **152**, 78; Phil. Mag. Aug. 1901, 179.

Der hierzu benutzte Apparat unterschied sich von demjenigen des Jahres 1889 insofern, als die rotierenden Scheiben ihre Wirkung nicht auf die Nadel eines Magnetometers, sondern auf einen mit einem besonders empfindlichen Galvanometer verbundenen Stromkreis ausübten. Die Versuchsanordnung ähnelt also derjenigen, die Crémieu bei seinen ersten Versuchen benutzt hatte.

Die Scheiben sind aus Mikanit, auf beiden Seiten vergoldet und ihre Achsen gehören einer und derselben Geraden an. Sie werden durch eine Influenzmaschine mit gleichnamigen oder mit entgegengesetzten Ladungen versorgt und können mit einer Geschwindigkeit von 75—100 Umdrehungen pro Sekunde im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne rotieren. Jede Scheibe befindet sich zwischen zwei Ebonitplatten mit Stanniolbelag, der zur Erde abgeleitet ist; in dem Zwischenraume zwischen den beiden mittleren Platten befindet sich eine Spule von 1295 Drahtwindungen, deren mittlerer Durchmesser gleich demjenigen der Scheiben (30 cm) ist. Sowohl die Spule wie die Stromkreise des Galvanometers sind von einem nicht isolierten Metallgehäuse eingeschlossen.

Bei plötzlicher Umkehrung des Vorzeichens der Ladungen der Scheiben, während dieselben rotieren, muss sich auch das Vorzeichen des von ihnen erzeugten Magnetfeldes umkehren und es muss somit in der Spule ein momentaner Strom induziert werden; ein Kommutator von besonderer Konstruktion besorgt, während er die Ladungen der Scheiben 12—25 mal in der Sekunde invertiert, in den Zwischenzeiten auch die Umkehrung der Verbindungen zwischen Spule und Galvanometer. Auf diese Weise summieren sich die Wirkungen der aufeinanderfolgenden Inversionen und man erhält eine stabile Ablenkung.

Auf Grund der Versuchsdaten, nämlich der Ladung und Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben, der Zahl der Umkehrungen u. s. w. hätte sich die Ablenkung berechnen lassen und das Resultat dieser Berechnung hätte mit der thatsächlich beobachteten Ablenkung verglichen werden können. Statt dessen zog man es vor, die Erscheinung, um deren Nachweis es sich handelte, a priori als vorhanden anzunehmen und, da in der angegebenen Berechnung das Verhältnis zwischen der elektromagnetischen und der elektrostatischen Einheit der Elektrizitätsmenge vorkommt, aus dem Betrag der beobachteten Ablenkungen den Wert dieses Verhältnisses abzuleiten. Derselbe schwankte zwischen $2{,}75 \cdot 10^{10}$ und $3{,}24 \cdot 10^{10}$ mit einem Mittelwert von $3 \cdot 10^{10}$, der also mit dem allgemein angenommenen Werte übereinstimmt.

Mithin waren durch diese Versuche die früheren Rowlands bestätigt.

Noch jüngeren Datums als die soeben besprochene ist eine Veröffentlichung von E. P. Adams[1]), deren Autor andere Untersuchungen über unseren Gegenstand mitteilt, die mit einer, von der früher benutzten abweichenden Versuchsanordnung vorgenommen waren. Eine Achse, welcher durch einen Motor von 4 Pferdestärken eine Geschwindigkeit von 50 oder mehr Umdrehungen pro Sekunde erteilt wird, ist aus zwei voneinander isolierten Metallstücken gebildet. Jedes derselben trägt einen Ring, auf den senkrecht zur Achse 16 Metallstäbchen festgeschraubt sind; das Ende eines jeden von diesen trägt eine kupferne Kugel von 27 mm Durchmesser. Auf der Achse befinden sich somit zwei Sterne mit je 16 Kugeln, die in zwei etwa 8 cm voneinander entfernten parallelen Ebenen angeordnet sind. Die Kugeln eines jeden Sternes bilden die Ecken eines regulären Vielecks von 16 Seiten. Zwei Federn, die auf den beiden Hälften der Achse schleifen und mit einer Batterie von zehntausend Akkumulatoren in Verbindung stehen, teilen der einen Reihe von Kugeln positive, der anderen negative Ladungen mit. Jedoch nur einer von den beiden Kugelsternen übt auf das Magnetometer eine merkliche Wirkung aus, da die Nadel dieses von einem Mauerstativ getragenen Instruments sich oberhalb des von dem einen Sterne beschriebenen Weges und in unmittelbarer Nähe desselben befindet. Der andere Stern dient nur dazu, die störende Einwirkung der durch Influenz auf den umgebenden Leitern entstehenden elektrischen Ladungen abzuschwächen.

Eine starke Ablenkung der Nadel beobachtet man auch, wenn die Kugeln nicht elektrisiert sind, infolge der durch den Erdmagnetismus in den rotierenden Massen induzierten Foucaultschen Ströme; aber diese Ablenkung behält die gleiche Grösse, solange die Rotationsgeschwindigkeit sich nicht ändert und darum verhindert sie vielleicht eine genaue Messung, nicht aber die Konstatierung etwaiger durch die Ladung hervorgebrachter Ablenkungen. Dagegen war es notwendig, die Aufstellung des Magnetometers gegen den von den rotierenden Sternen erzeugten Wind zu schützen, welcher Erschütterungen und Schwingungen bewirkt. Schliesslich stellte es sich auch als notwendig heraus, in die Verbindungen zwischen den Kugeln und der Batterie grosse, durch Wassersäulen gebildete Widerstände einzuschalten, weil andernfalls bei der Umkehrung der Ladung der rotierenden Kugeln infolge der Ladungs- oder Entladungsströme dieser letzteren Ablenkungen eintraten.

Nachdem so die nötigen Vorsichtsmassregeln getroffen waren, wurde bei jeder Umkehrung

1) Phil. Mag. Sept. 1901, S. 285.

der Ladung der Kugeln eine Ablenkung und zwar in dem Sinne konstatiert, in welchem sie eintreten musste, falls sie thatsächlich von der gesuchten Erscheinung herrührte; das Vorhandensein dieser letzteren war somit nach dem Autor klar bewiesen.

Adams hat auch Messungen vorgenommen; diese aber waren keiner grossen Genauigkeit fähig und dienten ihm nur dazu, die Grössenordnung der Ablenkung zu verifizieren. Unter Zugrundelegung der nach den theoretischen Formeln durch die Konvektion erzeugten magnetischen Kraft ergab sich aus den Messungen als Wert des Verhältnisses zwischen den beiden Elektrizitätseinheiten die Zahl $2{,}8 \cdot 10^{10}$, die nicht viel von dem angenommenen Werte abweicht.

Es wurden mithin nicht allein die Ablenkungen in dem vorausgesetzten Sinne erhalten, sondern dieselben hatten auch annähernd die verlangte Grösse; die Versuche von Adams liefern also einen neuen Beweis für die Existenz der ersten Erscheinung. Infolge der gewählten Versuchsanordnung sind die Experimente des genannten Autors zudem einigen Unsicherheiten der Interpretation, die, wie wir sehen werden, in anderen Fällen bestehen, nicht unterworfen. [1])

1) Ausser den neueren Versuchen von Pender und Adams wären hier noch diejenigen von Eichenwald (diese Ztschr. **2**, 703, 1901) zu erwähnen. Der Verf. hatte von diesen Versuchen, als er seinen Vortrag hielt, noch keine Kenntnis. (A. R.)

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Elektrochemie.

Besorgt von Privatdozent Dr. **A. Coehn.**

Bericht über die IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg vom 8. bis 10. Mai 1902. [1])

(Bericht von Jean Billitzer.)

Welche Zugkraft der angekündigte Kongress auch in diesem Jahre ausgeübt hatte, konnte man bereits an dem Begrüssungsabend (8. Mai) wahrnehmen, der eine reiche Anzahl von Forschern der verschiedensten Richtungen, von Physikern, Chemikern und Technikern versammelte, deren gemeinsame Arbeit von höchstem Interesse zu werden versprach. Und diese Hoffnung wurde gleich anfangs bestätigt, als nach den üblichen Begrüssungsreden des Präsidenten, des Regierungskommissärs, des Bürgermeisters der Stadt Würzburg und des Rektors der Universität die Reihe der wissenschaftlichen Verhandlungen am Vormittage des 9. Mai durch den Altmeister der Elektrochemie Prof. W. Hittorf (Münster) in einem Vortrage: „Über das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Salzlösungen" eröffnet wurde.

Redner hat vor etwa 50 Jahren in seinen berühmt gewordenen Studien über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zuerst Überführungszahlen von verschiedenen Anionen und Kationen gemessen. Jüngere Bestimmungen derselben haben aber gewisse Abweichungen von den älteren Zahlen gegeben und es zeigte sich, dass diese durch eine Fehlerquelle entstellt waren, die in der Verwendung tierischer Membranen bei der Elektrolyse begründet war. Während nämlich Thondiaphragmen bei der Elektrolyse diese Lösungen unbeeinflusst lassen, tritt bei der Verwendung tierischer Membranen eine auswählende Eigenschaft einer Anzahl Ionen gegenüber in den Vordergrund: die Konzentration der Lösung wird beim Durchgange verändert. Befindet sich ein Elektrolyt zwischen zwei Membranen, so kompensieren sich die Fehler und die mittleren Lösungen, welche zu Kontrollmessungen dienen, zeigen keine Veränderung; hingegen sind die endständigen Lösungen, deren Konzentrationsänderung zur Berechnung der Überführungszahlen dient, nur auf einer Seite von Membranen begrenzt und dies führt merkbare Fehler herbei, die besonders bei Kadmium- und Zinksalzen das Resultat entstellen. Oberhalb des Diaphragmas steigt die verdünntere Lösung auf, unterhalb desselben sinkt die schwerere zu Boden, dies veranlasst das Auftreten von Schlieren, die bei passender Beleuchtung ein empfindliches Phänomen an die Hand geben, das Verhalten der Membranen zu prüfen.

Verschiedene vegetabilische Membranen verhielten sich wie Thondiaphragmen, andere, z. B. Agar-Agar, Pergament-, Papiermembranen etc. verhalten sich wie die tierischen Membranen, wenn auch in viel weniger ausgesprochener Weise. Es scheint ein Zusammenhang mit der Quellung vorzuliegen, denn eben die Membranen, welche die Konzentration der durchtretenden Lösungen verändern, sind auch zur Quellung befähigt.

Als zweiter Redner sprach A. Hantzsch (Würzburg): „Über Strukturisomerie bei Salzen."

Die Cyanursäure ($CNOH$) vermag in zwei tautomeren Formen aufzutreten, die durch das Schema:

$$(CN)_3\,(OH)_3 \rightleftarrows (CO)_3\,(NH)_3$$

versinnlicht werden können; und die mit Queck-

1) Bericht über die 8. Hauptversammlung, s.: diese Zeitschrift **2**, 538, 1901.

silber zwei verschiedene, aber wider Erwarten sehr stabile Salze liefern. Der Unterschied ist besonders in dem verschiedenen Verhalten gegen KOH kenntlich; während die Salze der ersten Form $(CN)_3$ $(OHg)_3$ sehr leicht mit demselben in Reaktion treten, indem Hg durch K ersetzt wird, findet bei Salzen der Form $(CO)_3$ $(NHg)_3$ keine Einwirkung statt.

Es war zu erwarten, dass das Studium der phosphorigen Säure Gelegenheit geben würde, die Zahl der Beispiele dieser Art zu vermehren; denn es war naheliegend, die Knicke ihrer Dissoziationsspannung bei höherer Temperatur mit einer Atomverschiebung in Zusammenhang zu bringen.

In der That gelingt es, verschiedene Baryumsalze derselben herzustellen, je nachdem sie bei höherer oder niedererer Temperatur bereitet werden. Erstere sind inaktiv, d. h. sie reagieren nur sehr langsam oder gar nicht mit $AgNO_3$, letztere sind aktiv und setzen sich im festen Zustande sehr rasch mit $AgNO_3$ um. Dieser Unterschied besteht jedoch nur bei den festen Salzen, in Lösung sind sie beide identisch. Vortr. ist geneigt, das inaktive Salz von der Säure $P\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$ abzuleiten, während das aktive einer Säure: $O=P\begin{matrix}\diagup OH\\-OH\\\diagdown H\end{matrix}$ oder einer festen Lösung entsprechen dürfte.

In der sich anschliessenden Diskussion bemerkt Ostwald, dass Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeiten oft zu Erscheinungen der Isomerie und Tautomerie führen können. Küster ergänzt diesen Hinweis, indem er ausführt, dass verschieden grobe Krystallabscheidung solche Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen kann.

Nach einer kurzen Pause beginnt W. Jäger (Charlottenburg) seinen Vortrag: „Über Normalelemente."

Die Anforderungen, die wir an ein Normalelement stellen, sind folgende: Es muss chemisch wohldefiniert sein, damit es ohne grosse Schwierigkeit von jedem nachgebildet werden kann, es soll mit der Temperatur wenig veränderlich sein, bei einer Temperaturänderung sich rasch auf den neuen Wert einstellen, schliesslich soll es nicht oder nur wenig polarisierbar und womöglich transportfähig sein. Diesen Anforderungen entsprechen nur reversible Elemente, die mit gesättigten Lösungen beschickt sind. Die Gefahr, dass beide Elektroden bei plötzlichen Temperaturänderungen sich nicht ganz auf gleicher Temperatur befinden, wird bei der gebräuchlichen H-Form ziemlich gut vermieden.

Bei der Zusammensetzung des Kadmiumamalgams für ein Kadmiumelement sind besondere Eigentümlichkeiten zu berücksichtigen. Während Quecksilber, das nur eine Spur Zink enthält, sich elektromotorisch wie reines Zink verhält, ist ein Ähnliches beim Zusatz von Kadmium nicht der Fall. Vielmehr steigt die Lösungstension des Amalgams bei zunehmenden Kadmiumgehalt erst allmählich an, um bei einem Gehalte von etwa 5% Cd konstant zu werden. Weiterer Kadmiumzusatz bewirkt erst eine weitere Steigung, wenn der Gehalt auf 14% gestiegen ist. Nach Cohen wandelt sich 14%iges Kadmiumamalgam bei 0^0 um, es empfiehlt sich daher, am besten in der Nähe, doch etwas unterhalb 14%, zu bleiben. Sorgfältig hergestellte Kadmiumelemente sind auf 0.001 Volt konstant, für ihre elektromotorische Kraft giebt die Reichsanstalt den Ausdruck:

$$\text{Kadmium: } 1{,}0186 - 0.000038\,(t-20) - 0{,}00000063\,(t-20)^2$$

$$\text{Clark: } 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t-15) - 0{,}000007\,(t-15)^2.$$

Es folgte ein zweiter Vortrag: Über Normalelemente" von R. Luther (Leipzig).

Für den Chemiker ist es in erster Linie von Interesse, zu wissen, wie genau die Stoffe im Normalelemente definiert sein müssen, welche Verunreinigungen noch zulässig sind.

Eine einfache thermodynamische Betrachtung klärt hierüber auf. Schaltet man zwei Normalelemente, deren einem man willkürlich eine Verunreinigung zugesetzt hat, gegeneinander (und zwar Elemente $Zn - ZnSO_4,\ 7H_2O - Hg_2SO_4 - Hg$), so wird der durchgehende Strom einen Transport von festem Körper von einer Seite zur anderen bewirken, dazu ist keine Arbeit nötig, ferner müssen aber noch 7 Wasser hinübergeschafft werden und es ist also:

$$2\pi F + 7RT\ln\frac{p_1}{p_2} = 0,$$

wenn p_1 und p_2 die entsprechenden Dampfdrucke bedeuten. Die Änderung der elektromotorischen Kraft ist also eindeutig durch das Verhältnis der Dampfdrucke bestimmt.

Dies experimentell zu prüfen, wurde ein Element zu 50 Proz. durch zugesetztes Glycerin verunreinigt und es wurde die hierdurch verursachte Dampfdruckdifferenz gemessen; die hieraus berechnete Differenz der elektromotorischen Kraft ergab für diese 1,08 Volt, das Experiment 1,10 Volt. Die ganze Betrachtung gilt natürlich nur für den Fall, dass wir es mit einer bestimmten festen Phase zu thun haben, die nicht qualitativ verändert wird. Unter dieser Bedingung haben wir hier eine Möglichkeit, kleine konstante elektromotorische Kräfte herzustellen, indem wir etwa durch Zusätze das Hydrat mit 7 Wasser in das Hexahydrat verwandeln und ein solches Element gegen das übliche schalten u. s. f.

Krystallisiert ein Salz aber ohne Krystall-

wasser, so wird in der Gleichung $\pi = 0$, die elektromotorische Kraft ist hiermit in diesem Falle unabhängig von der Reinheit der Substanz.

Diese Betrachtungen setzen uns endlich noch in den Stand, eine Beziehung zwischen der Löslichkeit und der elektromotorischen Kraft der Salze herzustellen, indem es sich zeigt, dass ein Ausdruck

$$\left[\frac{L_{TCl}}{L_{AgCl}} \bigg/ \frac{L_{TlBr}}{L_{AgBr}}\right]$$

in dem L die Löslichkeit des als Index beigefügten Salzes bedeutet, eine Konstante sein muss, die unabhängig bleibt von der Natur des Lösungsmittels.

Dann spricht F. W. Küster (Clausthal): „Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels". Bekanntlich löst sich Schwefel in Alkalisulfiden in grosser Menge auf, es entstehen Polysulfide, über deren Zusammensetzung wir wenig Bestimmtes aussagen können, vor allem ist es uns unbekannt, mit welchen Anionen wir es darin zu thun haben. Vortr. hat nun gefunden, dass an Schwefel gesättigte Lösungen von Natriumsulfid und verschiedener Konzentrationen von Na_2S der Nernstschen Formel folgen und dass diese Beziehung nich tbesteht, wenn man die Konzentration des Schwefels ändert und die des Natriumsulfides normal hält.

Für die Änderung der Potentialdifferenz, durch Zusatz fremder Salze, ist die weitgehende hydrolytische Spaltung massgebend. Unter diesem Gesichtspunkte wurde die Änderung durch Zusatz von KOH berechnet und in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden.

Hierauf schilderte H. Kellner (Hallein) das Verhalten von Chlor und Brom unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen.

Es ist oft behauptet worden, dass elektrolytisch hergestelltes Chlor ein grösseres Bleichvermögen besitzt, wie das auf chemischem Wege gewonnene. Dieser Unterschied rührt von der Beimengung von Hypochloriten im ersten Falle her, das Chlor selbst ist beide Male identisch. Vortr. hat sich aber die Frage gestellt, ob durch Einwirkung hochgespannter elektrischer Wechselströme eine Änderung der Eigenschaften dieses Elementes, welche etwa der Ozonisierung von Sauerstoff entspräche, zu beobachten sei. Es zeigte sich wirklich, dass „ozonisiertes" Chlor reaktionsfähiger sei, so z. B. schon im Dunkeln mit Essigsäure Chloressigsäure bildet, während gewöhnliches Chlor diese Reaktion nur im Sonnenlichte giebt.

Ebenso wurde sorgfältig gereinigtes Brom in getrockneten evakuierten und zugeschmolzenen Röhren behandelt. Gewisse Frequenz-Verhältnisse des einwirkenden Wechselstromes sind erforderlich, um den Apparat gleichsam ansprechen zu lassen, ist dies aber erreicht, so überzieht sich das Rohr allmählich mit gelben Krystallen; die im Rohre monatelang unverändert haltbar sind. Das verwendete Glas war bleifrei und das trockene Brom war nur mit dem Glase in Berührung gekommen. Versuche wurden auch in der Weise ausgeführt, dass Brom während der Destillation aus einem Gefässe in ein anderes der dunkeln elektrischen Entladung ausgesetzt wurde. Bei der ersten Destillation war keine Veränderung zu beobachten, erst nach und nach bildete sich wieder ein Rückstand von gelben Krystallen.

Die erste Sitzung schloss ein Vortrag von H. J. van't Hoff (Rotterdam): „Über Reinigung des Trinkwassers durch Ozon."

Sauerstoff wird durch dunkle elektrische Entladung ozonisiert durch den Sterilisator getrieben, in dem er in Blasen aufsteigt, um oben wieder zu entweichen. 70—80 Proz. der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen werden auf diese Weise zerstört, ohne dass sich freilich eine feste Beziehung zwischen der Wirkung und dem Gehalte an organischen Körpern hätte aufstellen lassen können. Die Reinigung ist aber immer eine sehr wirksame und wird von den besten Sandfiltern nicht erreicht.

Nachmittags führte Haagn (Hanau) neue elektrische Öfen von Heräus in Hanau vor.

Vielseitig sind die Vorteile der elektrischen Öfen im Laboratoriumsgebrauche. Zu der leichten Regulierbarkeit gesellt sich das Fehlen von Verbrennungsgasen, der ökonomische Wärmeverbrauch etc. und die Verbesserung der bekannten Modelle ist für die Laboratorien eine wichtige Frage geworden. Um zunächst den Platinverbrauch zu vermindern, wurde der Platindraht durch eine ganz dünne (0,007 mm) Folie ersetzt, dadurch wird zugleich eine innige Berührung mit dem Heizrohre erreicht, welche die Folie vor Überhitzung und vor raschem Durchbrennen bewahrt. Die Haltbarkeit ist an Porzellan grösser wie an Magnesia.

Störend wirkt oft die elektrolytische Zersetzung der Magnesia bei den hohen Temperaturen, Öfen, deren Platinbelegung durchgebrannt sind, lassen noch ganz erhebliche Ströme durch, besonders stark wird die Magnesia an der Kathodenseite angegriffen. Weniger merkbar ist dies an Porzellanröhren, wenn sie diese Erscheinung auch in einer Rötung der Masse auf der Kathodenseite zeigen. Die Öfen können bei 1500° 6—8 Stunden ohne Schaden in Betrieb erhalten bleiben. Vortr. bespricht ihre Anwendung zu Versuchs- und Vorlesungszwecken.

Sodann zeigt H. Heräus (Hanau) neue Gefässe, die aus $Si\,O_2$ verfertigt sind. Quarz wird in Iridiumgefässen mit Hilfe eines Knallgasgebläses (man erreicht so Temperaturen von 2200°) geschmolzen und kann dann wie Glas

geblasen werden; hiermit ist ein Weg eröffnet, das Glas in vielen Fällen durch ein besseres Material zu ersetzen.

Es folgte ein Vortrag von K. Elbs (Giessen) über: „Ein Darstellungsverfahren des Ammonium-Plumbi-Chlorids."

Auf rein chemischem Wege ist die Darstellung von $Pb\,Cl_4$ unbequem, unsicher und unergiebig. Ein elektrochemisches Verfahren von Förster ist nur zur Darstellung kleinerer Mengen gut anwendbar. Vortr. ist es gelungen, die gesuchte Verbindung glatt zu gewinnen, indem er Salzsäure vom spez. Gewichte 1,05 bis 1,15 elektrolysierte und dabei den Kunstgriff anwandte, die Anode aus einer Bleiplatte und einer Kohlenplatte zusammenzusetzen und $^1/_5$ des Stromes durch die erste, $^4/_5$ durch die zweite Anode zu senden. Steht nun die Bleielektrode über der Kohlenanode, so senkt sich kontinuierlich eine an $Pb\,Cl_2$ gesättigte Lösung zu der letzteren und wird daselbst weiter chloriert.

Leider fehlt es an einem Verfahren, $Pb\,Cl_4$ einfach und rein abzuscheiden; doch sind Doppelverbindungen, wie: $K_2\,Pb\,Cl_6$ leicht zu erhalten, die den entsprechenden Platinverbindungen sehr ähnlich sind. Die beständigste bildet das Ammoniumplumbichlorid und wird auch am leichtesten erhalten, ähnliche Verbindungen bieten Pyridin- und Chinolinplumbichlorid dar. Ammoniumplumbichlorid kann lufttrocken auf 220° ohne Zersetzung erhitzt werden und hält sich mit Wasser in einem Glasrohr eingeschmolzen monatelang ohne Veränderung.

Dann sprach G. Bodländer (Braunschweig): „Über die Chemie der Cuproverbindungen."

Das Verhältnis von Cupri- zu Cupro-Ionen ist in Chloriden analog wie in Bromiden u. s. f. und es zeigt sich, dass die Relation:

$$\frac{\overset{+}{Cu}{}^2}{\overset{++}{Cu}} = \text{const.}$$

erfüllt wird. Hiernach ist das Kupfer als einwertiges Metall aufzufassen. Man wäre geneigt zu vermuten, dass Ähnliches für das Quecksilber gilt, doch hat Ogg gezeigt, dass Quecksilber als $\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}$, somit als zweiwertig aufzufassen ist; ein Verhältnis, das im periodischen Systeme zum Ausdrucke kommt, das also hier eine Bestätigung erfährt, die in den letzten Jahren recht selten geworden ist.

Den letzten Vortrag hielt dann F. Förster (Dresden): „Über Elektrolyse an platinierten Elektroden."

Nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum gelingt es leicht, wohldefinierte platinierte Elektroden herzustellen, wie sie zu einer Untersuchung ihrer Wirkungsweise erforderlich sind. Der Unterschied in ihrem Verhalten im Vergleiche zu glatten Platinelektroden tritt besonders deutlich zu Tage, wenn man einen durchgesandten Strom einen Moment nur unterbricht; während da beim Wiedereinschalten die Spannung an platinierten Elektroden dieselbe ist wie im Zeitpunkte der Unterbrechung, kann es an Platinelektroden oft geraume Zeit dauern, bis dieselbe wieder erreicht wird. Der Unterschied arbeitender platinierter und glatter Platinelektroden kann bis auf 0,8 Volt steigen, wenn Gase an denselben entweichen, ist dies nicht der Fall, so beträgt sie nur etwa ein Zehntel, schnellt aber wieder in die Höhe, sobald die Entwicklung von Gasen einsetzt. Vortr. glaubt, dass wir es hier mit einem Übergangswiderstande zu thun haben, der an platinierten Elektroden wegen der viel grösseren Oberfläche weniger zur Geltung kommt.

Die Verhandlungen der dritten Sitzung am Vormittage des 10. Mai wurden durch einen Vortrag des Präsidenten J. H. van 't Hoff (Charlottenburg): „Über Gips" eröffnet.

Gips kommt in der Natur als $CaSO_4$, $2\,H_2O$ vor, daneben auch in wasserfreier Form $CaSO_4$ als Anhydrit. Technischen Zwecken dient noch Stuckgips, der etwa 6 Proz. Wasser enthält. Dann kennt man noch totgebrannten Gips, der seinen ganzen Wassergehalt, zugleich auch die Fähigkeit verloren hat, wieder Wasser aufzunehmen und zu erhärten und der dem Anhydrite sehr nahe stehen dürfte. Endlich kennt man in der Technik noch eine dritte sehr merkwürdige Form, den Estrichgips; er wird erhalten, indem man (durch Erhitzen über 300°) totgebrannten Gips noch weiter auf ca. 1100° erhitzt, dadurch erlangt er wieder die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und zu erhärten; doch ist die Abhärtungserscheinung dann eine andere wie beim Stuckgips; letzterer wird schon nach einer halben Stunde fest, Estrichgips braucht hierzu jedoch mehrere Tage; ist dann aber viel härter und kann selbst an Stelle von Mörtel gebraucht werden.

Durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man ein Halbhydrat $Ca\,S\,O_4$, $^1/_2\,H_2\,O$, das etwa dem Stuckgips identisch ist. Von anhydrischen Formen sind im Laboratorium zwei zu erhalten, deren eine mit totgebranntem Gipse identisch ist, während die andere die Fähigkeit besitzt, zu erhärten. Durch die Langsamkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen Dampf und Hydrat einstellt — mehrere Monate sind dazu erforderlich —, wird aber die Untersuchung sehr erschwert, es musste daher eine neue Methode zum Studium dieser Vorgänge herangezogen werden.

Ein Beckmannscher Siedeapparat wurde mit Wasser und einer bestimmten Menge gewöhnlichen Gipses beschickt und zu einer Siedepunktsbestimmung verwendet, dann wurde

Kochsalz hinzugefügt und der Siedepunkt stieg, aber nur bis zu einem bestimmten Punkte, um bei weiterem Chlornatriumzusatze konstant zu bleiben. Beobachtet man nun mit dem Mikroskope, so findet man, dass das Bihydrat sich in Halbhydrat verwandelt. Ist dies geschehen, so steigt bei weiterem Salzzusatze die Siedetemperatur wieder an.

Bei dieser Temperatur hält die Maximaltension des Wassers der des Krystallwassers das Gleichgewicht, d. h. die Krystallwassertension ist gleich dem Barometerdrucke. So werden bei vermindertem Drucke ähnliche Bestimmungen gemacht. Die erhaltenen Zahlen lassen sich in eine Formel zusammenfassen, welche die Wasserdampftensionen p für sämtliche Temperaturen angeben:

$$log\, p = log\, Paq + 1{,}49 - \frac{568}{T}.$$

Daraus lässt sich ein Schluss ziehen, der einer experimentellen Prüfung zugänglich ist und Licht auf das Verhalten des Gipses beim Erhitzen wirft. Es ergiebt sich nämlich die Temperatur, bei welcher die Krystallwassertension p gleich dem Drucke P wird:

$$0 = 1{,}49 - \frac{568}{T} \text{ und hieraus } t = 107^0.$$

Bei 107^0 muss also Gips im geschlossenen Rohre Wasser abspalten und in Halbhydrat übergehen, ein Vorgang, der von einer erheblichen Ausdehnung begleitet ist und der dem „Kochen" des Gipses entspricht.

Es zeigte sich ferner, dass die Abspaltung des letzten Wassers nicht, wie erwartet, oberhalb, sondern unterhalb 107^0 stattfindet. Die Krystallwassertension ist also bei Abgabe des ganzen Wassers grösser, als wenn nur ein Teil abgespalten wird! Gips ist der erste Körper, bei dem es nachgewiesen wurde, dass die Maximalspannung des Krystallwassers je nach der Umwandlung, um die es sich handelt, verschieden sein kann.

Ein Differentialtensimeter gelangte hier zur Verwendung, die Umbildung zu löslichem Anhydrit findet bei 95^0 statt.

Noch eine dritte Tension findet man bei der Bildung des totgebrannten Gipses, der Umwandlungspunkt liegt bei 60^0.

Stuckgips ist offenbar Halbhydrat. Estrichgips aber besitzt einen etwas rätselhaften Charakter, dieser lässt sich vielleicht dahin deuten, dass man durch starkes Erhitzen des totgebrannten Gipses die instabile lösliche Form erhalten hat, und dass möglicherweise eine feste Lösung vorliegt. Das Halbhydrat muss metastabil sein, in der That verwandelt sich Stuckgips langsam in Anhydrit und Gips.

Nach einem zusammenfassenden Referate über die letzten Forschungen auf dem Gebiete der Becquerel- und Radiumstrahlen, deren eingehende Behandlung in früheren Nummern dieser Zeitschrift eine Wiedergabe an diesem Orte erspart, demonstrierte sodann F. Giesel (Braunschweig) die Eigenschaften seiner radioaktiven Präparate.

Hierauf sprach W. Wien (Würzburg): „Über positive Elektronen".

Nach dem absoluten Masssystem ist das Verhältnis $\frac{e}{m}$ für Wasserstoff 10^4, für Kathodenstrahlen rund 10^7. Sieht man sich nun den positiven Teil an, der in den Kathodenröhren den Elektrizitätstransport übernimmt, so findet man, wie bei der Elektrolyse, dass er sich mit ganz anderer Geschwindigkeit bewegt. Am besten eignet sich zu solchen Messungen die Methode, welche Kaufmann zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Becquerelstrahlen angewendet hat: man unterwirft die Strahlen gleichzeitig magnetischer und elektrostatischer Ablenkung, die senkrecht zu einander wirken. Hierbei zeigt sich eine grosse Abweichung von den negativen Elektrons. Während diese eine scharfe Verschiebung ergeben, die zur Berechnung von $\frac{e}{m}$ dient, erhält man bei positiven Elektronen einen ganz verwaschenen Streifen, der kontinuierlich ist, und ein Teil bleibt unabgelenkt. Die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen ist wenig verschieden, während $\frac{e}{m}$ stark wechselt. Selbst bei den reinsten Gasen und konstanter Spannung erhält man jedesmal etwas verschiedene Werte. Am besten arbeitet man mit reiner Wasserstofffüllung, es ergiebt sich da mit ziemlicher Sicherheit für den Grenzstrahl $\frac{e}{m} = 10^4$. Man sollte denken, dass man es also wirklich mit Wasserstoffteilchen zu thun hat, da man aber dieselbe Zahl auch im Sauerstoff wiederfindet, fragt es sich, ob eine solche Annahme zulässig ist. Als Ausweg bleibt freilich die Behauptung, dass es nicht möglich ist, Wasserstoff und Wasser völlig zu entfernen; aber man findet diese Zahl auch nach wochenlangem Durchleiten von trocknem Sauerstoff wieder!

Wenn die Spannung sich in einer Kathodenröhre auf alle Teilchen gleich verteilt, muss ein konstanter Wert für die Geschwindigkeit erhalten werden. Wenn verschiedene Elektrons von der gleichen Kraft bewegt werden, muss $\frac{e}{m}$ konstant bleiben, nun zeigt es sich, dass diese gleichmässige Ablenkung durchaus nicht eintritt, auch bei dieser Anordnung erhält man einen verwaschenen Streifen, dessen centraler Teil gar nicht abgelenkt ist, auch hier zeigt es sich, dass das Ende des Streifens der be-

rechneten Ablenkung entspricht, während alle anderen Strahlen zu wenig abgelenkt sind. Es muss sich das Verhältnis $\frac{e}{m}$ auf dem Wege verändert haben. Eine grössere Spannung kann gar nicht auf die Teilchen eingewirkt haben, eine kleinere wäre möglich, würde aber eine grössere Ablenkung ergeben. Auf dem Wege muss also m grösser oder e kleiner geworden sein, möglicherweise hat teilweise Neutralisation durch minus Elektrons stattgefunden.

Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist also ausserordentlich verschieden und es ist nicht mit Sicherheit auszusagen, ob wir es mit den Gasionen selbst zu thun haben oder ob die Übereinstimmung eine zufällige ist, für den ersteren Fall ist die Ladung wahrscheinlich durch Neutralisation geändert.

Auch die Fluoreszenz der positiven Elektronen ist etwas verschieden, sie ist schwächer, ihre Farbe hängt von dem Grade der Ablenkung ab. Die stärker abgelenkten Teile erzeugen grünliche Fluoreszenz, die schwächer abgelenkten Teile rufen eine Farbe hervor, die von der Natur des Gases abhängig ist. Beim Wasserstoff erhält man grünliche Fluoreszenz, in verdünntem Sauerstoff dagegen braune, lachsrote mit Quecksilberdampf, in Luft etwas verschieden von Sauerstoff.

Auch Metalloxyde geraten in lebhafte Fluoreszenz, besonders wenn sie aus dem Metalle durch Oxydieren in der Flamme gewonnen worden sind, nicht aber im feuchten Zustande. Sie geben zum Entweichen von Gasen (wahrscheinlich Sauerstoff) Anlass und erfahren eine Veränderung der Oberfläche, Zinkoxyd wird gelb und ebenso Bleioxyd.

Nun spricht A. Coehn (Göttingen): „Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen."

Dank der Überspannung, mit welcher sich Wasserstoff an verschiedenen Metallen entwickelt, gelingt es, auch wasserzersetzende Metalle, sogar in saurer Lösung, abzuscheiden, so gelangt man bis zum Zink. Will man Metalle abscheiden, die eine noch grössere Lösungstension besitzen, so gelingt dies nur an Quecksilberelektroden, wenn sie sich mit Quecksilber verbinden. Redner hat sich nun die Frage gestellt, ob nicht andere Metalle die Rolle des Quecksilbers spielen können; ist dazu flüssiger Zustand erforderlich, so ist ein ähnlicher Vorgang am Woodschen Metall zu erwarten. Das Experiment spricht aber dagegen. Während sich nämlich Ammoniumamalgam in kochend heisser Chlorammoniumlösung an einer Quecksilberkathode bildet, ist ein Ähnliches an einer Elektrode aus geschmolzenem Woodschen Metall nicht zu beobachten.

Dagegen wurde die Aufmerksamkeit auf das Nickel gelenkt. Es besteht nämlich eine alte Vorschrift, welche aussagt, dass der Lösung von Nickelsalzen Magnesiumsulfat zugesetzt werden muss, um gute Niederschläge zu erhalten. Wenn sich hier Magnesium mit Nickel abscheidet, kann dies nicht nebeneinander geschehen, sondern es muss eine Art depolarisierenden Vorganges dabei eintreten. Benutzt man die Methode der Bestimmung von Zersetzungsspannungen, so muss dann die Nickelabscheidung aus reinen Nickelsalzen einer anderen Kurve entsprechen, als bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium. Dies ist in der That beobachtet worden. Im letzteren Falle läuft die Kurve anfangs wie die von reinem Nickel, um plötzlich abzubiegen und unterhalb der ersteren zu bleiben. Es zeigte sich auch, dass die Menge des im Niederschlag enthaltenen Magnesiums von der Zusammensetzung der Lösung abhängig ist. Eine an $MgSO_4$ 4 normale Lösung gab im Niederschlage 0,32 Proz. Mg, wenn sie an Nickelsulfat 2— normal war, 1,31 Proz. in 1 normalem, 2,12 Proz. in 0,5 normalem $NiSO_4$. Es wurden Legierungen bis zu 10 Proz. Mg Gehalt erhalten. Die oben genannte Vorschrift für die Nickelabscheidung ist danach gut verständlich: man erhält eine guthaftende Legierung, während reines Nickel abblättert.

Das Wort erhält nun J. Tafel (Würzburg) zu seinem Vortrage: „Über kathodische Polarisationen in verdünnter Schwefelsäure".

Die Depolarisation bei schwachen Strömen hat bereits den Gegenstand vieler Untersuchungen gebildet. Vortragender hat sich nun die Aufgabe gestellt, die Verhältnisse bei höherer Stromdichte zu prüfen und führt die Ergebnisse seiner Messungen an graphischen Darstellungen vor.

Den Schluss der Vormittagssitzung bildete ein Vortrag von F. Haber (Karlsruhe): „Über Aluminiumdarstellung".

Die Gewinnung von Aluminium im elektrischen Ofen ist einer der denkbar einfachsten Prozesse, der immer gute Resultate liefert. Die Dynamomaschine wird durch den Ofen kurz geschlossen, der Schmelzmasse wird zur Verminderung der Spannung zweckgemäss Thonerde zugesetzt. Nach der Elektrolyse befindet sich das massive Aluminium auf dem Boden des Gefässes, haftet aber niemals fest an demselben, sondern ist vielmehr immer durch eine Schmelzkruste von Aluminiumcarbid von demselben getrennt. Ein Kohlestab dient als Anode, ein Kohletiegel als Kathode. Das gewonnene Aluminium ist meist etwas siliciumhaltig, doch lässt sich diese Verunreinigung durch Wahl guter Anoden auf ganz kleine Werte herabsetzen.

In der vierten und letzten Sitzung am

Nachmittage des 10. Mai wurde der erste Vortrag von C. Liebenow (Berlin): „Über die Anwendung der Fuchsschen Methode in der Akkumulatorenpraxis" gehalten.

Erst seitdem man bei den Spannungsmessungen nach Fuchs eine dritte Elektrode verwendet, lässt sich über das Verhalten der einzelnen Elektroden eines Elementes etwas aussagen, während man früher nur die Differenz erhielt. Vortragender verwendet nach vielen Versuchen als dritte Elektrode Kadmiumamalgam in Schwefelsäure, das in einem Diaphragma eingeschlossen ist und bespricht an der Hand von Beispielen und graphischen Darstellungen die Vorzüge dieser Methode und ihre Wichtigkeit für die Technik.

Hierauf hält J. Billitzer (Wien) einen Vortrag über: „Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential".

H. von Helmholtz erklärt die Erscheinungen der Elektroendosmose und der Überführung schwebender Partikeln zu den Elektroden mit Hilfe der Doppelschicht. Vortragender hat untersucht, ob es gelingt, durch gewisse Zusätze den Sinn der Doppelschicht und hiermit die Bewegungsrichtung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes umzukehren; und als dies gelang, suchte er den Punkt auf, an welchem eben diese Umkehr stattfindet (in welchem also die Doppelschicht verschwindet), um die betreffende Kombination, in welcher ein fester Körper an eine Flüssigkeit ohne Potentialsprung grenzt, zur Bestimmung „absoluter" Potentiale (d. h. einzelner Potentialsprünge, zwischen Elektrode und Lösung) zu benützen.

Drei Methoden gelangten hier zur Anwendung. Nach der ersten wurde die Ablenkung eines feinen an einem Quarzfaden aufgehängten Metalldrahtes aus *Pt*, *Ag* oder *Hg* (Amalgame von Edelmetallen) zwischen zwei Elektroden in verchiedenen Lösungen beobachtet. Es zeigte sich, dass Platin sich wie eine Sauerstoff-, respektive Wasserstoffelektrode verhält, somit gelingt es, seine Potentialdifferenz zur Lösung durch Zusatz von Reduktions- oder Oxydationsmitteln, Erzeugung saurer oder alkalischer Reaktion innerhalb 2 Volt beliebig zu variieren. Das Gleiche erreicht man bei *Hg* und *Ag* durch Änderung der Ionenkonzentration in der Lösung. Bei allen drei Metallen wurde eine Umkehr an demselben Punkte gefunden.

Die zweite Methode beruhte auf der Beobachtung der Wanderung entsprechender kolloidaler Metalle in entsprechenden Lösungen im elektrischen Stromgefälle. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung.

Die dritte Methode bildete endlich eine Umkehr der zweiten, indem feine Silber- etc. Partikeln zwischen Silberelektroden in Silbersalzlösungen wechselnder *Ag*-Ionenkonzentrationen herabfielen und zu dem Auftreten eines Stromes Anlass gaben, dessen Sinn und Grösse beobachtet wurde. Auch in diesem Falle war eine Umkehr des Stromes in demselben Punkte zu bemerken.

Die so bestimmten „absoluten" Potentiale weichen um 0,74 Volt nach der Seite des Sauerstoffes von den früheren ab. Schliesslich bespricht Redner eine Modifikation der Vorstellungen über die Doppelschicht, die durch seine Versuche nahegelegt wird.

Sodann spricht E. Cohen (Amsterdam) über Normalelemente.

Vortragender hat Kadmiumamalgame vom Standpunkte der Phasenlehre eingehend untersucht und beschreibt die Bedingungen, die hiernach für seine Verwendung im Normalelemente zu treffen sind.

Hierauf hält R. Luther (Leipzig) einen Experimentalvortrag über Reduktionen an der Anode.

Wir sind es gewöhnt, an der Kathode Reduktionen, an der Anode Oxydationen zu beobachten. Vortragender führt einige Reaktionen vor, in denen das Umgekehrte stattfindet.

So scheidet sich aus Jodkalium in einer Nitratlösung Jod an der Kathode ab. Der Grund ist darin zu suchen, dass intermediär gebildetes Nitrit die Abscheidung bewirkt.

Eine ziemlich konzentrierte Lösung von $KMnO_4$ und H_2SO_4 reduziert Permangamat an der Anode. Es bildet sich zunächst Wasserstoffsuperoxyd, das $KMnO_4$ entfärbt.

Ebenso wird Permanganat, dem Natriumcarbonat beigefügt wurde, an der Anode glatt entfärbt. Die Wirkung wird in diesem Falle vom gebildeten Percarbonat ausgeübt.

Eine alkalische Goldlösung, der Alkohol zugesetzt ist, scheidet Gold an der Anode ab; intermediär gebildetes Aldehyd giebt hierzu die Ursache ab. Das Gleiche geschieht beim Zusatze von Weinsäure über erst gebildete Ameisensäure.

Alkalische Bromkaliumlösung, der Ammoniak und wenig Kaliumpermanganat zugesetzt ist, färbt sich an der Anode grün unter Bildung von Kaliummanganat. Das Bromid wird zu Hypobromit oxydiert, dieses liefert mit Ammoniak Hydroxylamin, welches das Permanganat reduziert.

Es handelt sich also immer um intermediäre Bildung von Zwischenstufen, die unter reduzierenden Wirkungen an der Anode zerfallen.

Das Wort erhält nun E. Jordis (Erlangen) zu einem Vortrage: „Über Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilikate".

Natriumsilikate reagieren nicht nach der Gleichung $Na_2 SiO_3 + 2 HCl = 2 NaCl + H_2 SiO_3$ mit Salzsäure, sondern es bleibt Na_2O gebunden, etwa 0,6 Proz., d. h. 1 Na_2O auf

etwa 300 SiO_2. Vortragender sucht dies durch Entstehung von Pyrosäuren zu deuten.

Dann spricht R. Zsigmondi (Jena): Über kolloidale Lösungen".

Vortragender hat nach einer nicht näher erörterten optischen Methode die Teilchengrösse der im kolloidalen Golde enthaltenen Partikeln bestimmt und findet sie 5—10 $\mu\mu$, während noch kleinere Teile nach seiner Methode nicht mehr messbar sind. Er spricht sich gegen die herrschende Annahme aus, dass es zulässig ist, aus der Farbe des Kolloides einen Rückschluss auf die Grösse der Teilchen zu ziehen. Es gelingt ihm, kolloidales Gold in verschiedener Feinheit und gleicher Farbe herzustellen, dagegen aber auch in verschiedener Farbe und gleicher Grösse.

Als letzter Redner demonstriert Fischer (Freiburg) feine Metallspäne und Metallwolle, die auf mechanischem Wege erhalten werden. Die Feinheit zu demonstrieren, zündet er Zinkwolle an, die an der Luft ruhig abbrennt. Die Metallwolle lässt sich zu Platten pressen, was besonders bei der Bleiwolle wegen der Verwendung im Akkumulator an Interesse gewinnt.

Von den geschäftlichen Verhandlungen ist zu berichten, dass der Präsident J. H. van't Hoff auf seinen Wunsch die Stelle niederlegte, die dem bisherigen zweiten Präsidenten Herrn Direktor Böttinger (Elberfeld) erteilt wurde. Es gelangte ferner der Beschluss zur Sprache, eine Herausgabe der Werke Bunzens zu veranstalten.

Endlich drang der im Vorjahre von Geheimrat W. Ostwald gestellte Antrag auf Erweiterung der Ziele und Namensänderung der Gesellschaft nach längerer Debatte durch, und die Gesellschaft beschloss dies in ihrem neuen Namen:

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

kund zu geben. Jean Billitzer.

Physikalische Chemie.
Besorgt von Prof. Dr. G. C. Schmidt.

M. Rudolphi, Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Habilitationsschrift) gr. 8. 57 S. m. Figuren. Ravensburg, O. Maier. 1901. M. 1.20.

Die Frage, mit welcher Sicherheit sich die Molekularrefraktion einer festen Substanz aus dem Brechungsvermögen einer Lösung derselben ableiten lasse, ist schon häufig diskutiert und experimentell untersucht worden. Gewöhnlich hat man, die Lösung als eine Mischung von festem Körper und Lösungsmittel auffassend, das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers berechnet unter Zugrundelegung einer Gleichung der Formel

$$R = R_1 \frac{100}{P} - R_2 \frac{100-P}{P},$$

worin R das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers, R_1 dasjenige der Lösung und R_2 das des Lösungsmittels und P den Prozentgehalt bezeichnen. Die Aufstellung einer solchen Gleichung setzt die Annahme voraus, dass die spezifischen Brechungsvermögen der festen Substanz und des Lösungsmittels sich in dem spezifischen Brechungsvermögen der Lösung einfach summieren. Die Beantwortung der Frage, ob dies erlaubt ist, ist aber nicht in einfacher Weise möglich, da man das spezifische Brechungsvermögen verschieden definiert hat. Die Emissionstheorie definiert als spezifisches Brechungsvermögen die Grösse $(n^2-1)/d$, wo d das spezifische Gewicht bedeutet; ferner sind noch folgende Formeln aufgestellt

$$\frac{n-1}{d}; \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

und

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Die Beobachtungen wurden mit Hilfe des Pulfrichschen Totalreflektometers für eine Reihe von Linien am Chloralhydrat in Wasser, Alkohol und Toluol ausgeführt. Dieser Körper erwies sich als sehr geeignet, weil er eine ausserordentlich grosse Löslichkeit besitzt. Es zeigte sich, dass die Mischungsregel mit keiner der obenerwähnten Formeln für das spezifische Brechungsvermögen die Beobachtungen wiederzugeben vermochte. Die Grösse R, welche nach der obigen Formel konstant sein sollte, zeigt starke Abweichungen, wie sich besonders gut an den beigegebenen Figuren erkennen lässt, welche die Beziehung zwischen R und Prozentgehalt darstellen.

Keine der drei gebräuchlichen Formeln für das spezifische Refraktionsvermögen scheint bezüglich der Anwendung auf Lösungen besonders geeignet zu sein, wie aus der folgenden Tabelle [1]) hervorgeht:

$$M \cdot \frac{n-1}{d}$$

	H_α	D	H_β
Wasserlösung / Alkohollösung . . .	49,36	49,61	50,28
Toluollösung	52,13	52,15	53,10
Flüss. Chloralhydrat	49,93	50,17	50,88
Aus den Atomrefraktionen berechnet	—	49,27	—

1) Die Tabelle giebt die Molekularrefraktionen an, M bedeutet also das Molekulargewicht. Zur Berechnung der Molekularrefraktion aus den Atomrefraktionen wurden die von Ostwald (Allgem. Chemie I, 444) gegebenen Konstanten benützt.

$$M \cdot \frac{n^2 - 1}{d}$$

Wasserlösung ⎫ Alkohollösung ⎭ . . .	122,21	123,08	135,12
Toluollösung	129,18	129,37	132,12
Flüss. Chloralhydrat	124,36	125,08	127,21

$$M \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Wasserlösung ⎫ Alkohollösung ⎭ . . .	29,214	29,323	29,666
Toluollösung	30,587	30,689	31,125
Flüss. Chloralhydrat	29,450	29,571	29,927
Aus den Atomrefraktionen	29,093	29,191	29,845

Diese Tabellen zeigen, dass die aus den Lösungen in Alkohol und in Wasser erhaltenen Werte weniger von den aus den Atomrefraktionen berechneten abweichen, als die aus flüssigem Chloralhydrat erhaltenen. Dagegen sind die Werte aus den Toluollösungen beträchtlich grösser als die übrigen.

Die Unterschiede der Zahlenwerte sind in den drei Gruppen, wie sie den drei Formeln entsprechen, fast ganz analog. Keine der Formeln scheint daher, wie schon erwähnt, die andere in Bezug auf Tauglichkeit zu übertreffen.

Der so häufig angenommene und zur Erklärung abweichender Resultate herangezogene Einfluss der Dissociation des gelösten Körpers spielt nach den vorliegenden Messungen keine Rolle. Wasser ist anerkannt ein Lösungsmittel von ausserordentlich starker dissociierender Kraft. Der Dissociationsgrad in Alkohol ist gering, Toluol wirkt nicht dissociierend und steht hierin dem Alkohol viel näher, als dieser dem Wasser. Da die aus den alkoholischen Lösungen erhaltenen Werte für das Brechungsvermögen des Chloralhydrats denen aus den wässerigen Lösungen sehr nahe stehen, beide aber sehr stark von den Resultaten aus den Toluollösungen abweichen, so muss man hieraus schliessen, dass der Einfluss der Dissociation gering ist und nicht die Abweichungen erklären kann. Die letzteren rühren vielmehr daher, dass wir noch keine Formel für die spezifische Refraktion haben, deren Anwendung nahezu fehlerlose Resultate liefert.

Aus der Tabelle lässt sich schliesslich noch entnehmen, dass nicht ausnahmslos dasjenige Medium das geeignetste zur Ermittelung der wahren Molekularrefraktion und -dispersion eines Körpers ist, welches dem gelösten Körper optisch am nächsten steht. Optisch am nächsten steht dem Chloralhydrat das Toluol, aber gerade aus Lösungen in diesem ergeben sich die abweichendsten Molekularrefraktionen für das feste Chloralhydrat.

Aus der Arbeit geht also hervor, dass man sich nicht, wie das bisher fast ausschliesslich geschah, bei derartigen Untersuchungen auf e i n Lösungsmittel beschränken darf, da die zweckentsprechendste Formel für e i n Lösungsmittel eventuell völlig fehlerhafte Resultate bei einem anderen giebt. Den Einfluss des Lösungsmittels zu ergründen, wird sehr schwierig sein, besonders da man die Faktoren noch nicht einmal der Zahl nach kennt, welche auf das Brechungsvermögen des gelösten Körpers einwirken.

G. C. Schmidt.

(Eingegangen 1. Februar 1902.)

BESPRECHUNGEN.

W. v. Bezold, Theoretische Betrachtungen über die Ergebnisse der wissenschaftlichen Luftfahrten des deutschen Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt in Berlin. (S. A. aus dem Band 3 der Wissensch. Luftfahrten, herausgeg. von Assmann und Berson. Gesamtpreis 100 M.) 4. 31 S. mit Abbildungen. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1900. M. 1.—.

Es dürfte fast unmöglich sein, ein an Inhalt und Ergebnissen so reiches Werk wie das vorliegende hier in wenigen Worten zu referieren, namentlich auch schon deshalb, weil das Fundament, auf dem es ruht — die Thermodynamik der Atmosphäre, von dem Verf. erst auf den Grad der Ausbildung gebracht, den sie heute aufweist —, leider immer noch nicht allseitig in ihrer Tragweite und Eigenart bekannt ist.

Das thermodynamisch Eigenartige liegt darin, dass die Masseneinheit der Luft nur so lange adiabatische Zustandsänderungen durchläuft, als eine eventuell eingetretene Kondensation des Wasserdampfes nicht einen Teil der Materie herausfallen lässt. Geschieht letzteres, so gehen von da an ganz andere Zustandsänderungen vor sich. Verf. spricht daher von „beschränkt umkehrbaren“ und „pseudoadiabatischen“ Zustandsänderungen. Solche sind es, welche die Erscheinungen des Föhns, den Unterschied der Witterung in Hoch- und Tiefdruckgebieten, sowie auch in erster Linie den vertikalen Temperaturgradienten beherrschen. Letzterem speziell ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Stellt man die Zustandsänderung auf- oder absteigender Luftströme direkt als Funktion der Temperatur und indirekt als solche des Druckes

dar, indem man statt seiner die Meereshöhe einsetzt, die ihm entspricht, und wählt die Strecke 100 m gleich der für einen Grad, so geht bei einem aufsteigenden Strome die Zustandsänderung auf einer Geraden von 45 Grad Neigung vor sich — überall natürlich adiabatische Vorgänge betrachtet —; sobald der Taupunkt erreicht, tritt ein Knick ein, die Kurve steigt nach oben konvex an und geht schliesslich in dieselbe Neigung wie die der Adiabate des Trockenstadiums über, sobald die Menge des Wasserdampfes Null geworden ist. Im Gegensatz hierzu verläuft ein absteigender Strom stets im Trockenstadium, also stets auf einer Geraden, kommt also mit höherer Temperatur an, als er sie vor dem Aufsteigen besass (Föhn).

Die mittlere Verteilung der Temperatur, im vertikalen Sinne, kann man nun als durch das stete Wechselspiel auf- und absteigender Ströme entstanden denken. Man bekommt daher die Zustandskurve in irgend einer Vertikalen als Mittel zwischen der mittleren aufsteigenden und mittleren absteigenden Zustandsänderung, und wie das im Wesen der Mittelbildung liegt, als eine von der Erde aus zunächst gerade ansteigende, dann in der Region der Kondensationshöhen eingedrückte und nun nach oben schwach konvexe Kurve. Diese theoretische Gestalt wird durch die Beobachtung der Luftfahrten voll bestätigt, nur in den untersten Luftschichten treten andere Verhältnisse auf, da hier die Nähe des Erdbodens einwirkt.

Die Art dieser Einwirkung der Erde ist allerdings eine ganz andere, als man bisher annahm, sie ist nämlich derart, dass sie eine relative Abkühlung der unteren Schichten verursacht. Dass man bisher anderer Ansicht war, war ein Überlegungsfehler. Allerdings erwärmt der Erdboden die unteren Luftschichten, allein dadurch entsteht ein labiles Gleichgewicht. Bald wird die erwärmte Schicht abfliessen, und neue kalte Luft zuströmen. Der Erdboden erwärmt also die unterste Luftschicht nicht über eine bestimmte Grenze. In der Nacht, wo Ausstrahlung eintritt, bleibt dagegen die kalte Luft unten und wird in der Folge nur immer kälter, denn eine Luftsäule ist in stabilem Gleichgewichte während der Ausstrahlung und in labilem während der Einstrahlung. Diese Dinge sind es, welche die Temperaturabnahme in den unteren Schichten bedingen.

Geht man nun von der Zustandsänderung auf die Zustandskurve selbst über, d. h. auf die Kurve, welche für jede Höhe und einen gegebenen Moment den Zustand darstellt, so ergeben sich folgende Betrachtungen über das Gleichgewicht. Ändert ein Luftteilchen seine Temperatur, so wird es spezifisch leichter oder schwerer und muss daher auf- oder absteigen. Man sieht nun leicht ein, dass dann ein stabiler Zustand herrscht, wenn das Teilchen auf einer Adiabate verläuft, die es wieder auf dieselbe Zustandskurve führt, von der es ausging. Dies geschieht mit negativer Beschleunigung. Ist dagegen die Adiabate weniger geneigt als die Zustandskurve, so steigt das Teilchen ad infinitum weiter mit stets wachsender Beschleunigung resp. sinkt so bis zur Erde. Der Zustand ist labil.

Betrachtet man statt der Zustandskurven der Temperatur die der Feuchtigkeit, so ergeben sich auch hier interessante Schlüsse. So liegt die Hälfte alles Wasserdampfes unterhalb einer Schicht von 1600 m.

Die hier besprochenen Fragen finden sich nach ihrer theoretischen Seite dargestelt in des Verf. fünfter Mitteilung zur Thermodynamik der Atmosphäre. Berl. Sitz.-Ber. **20**, 356—372, 1900. Aus beiden Arbeiten seien zum Schluss nachstehende Folgerungen mitgeteilt:

„Adiabatische Zustandsänderungen feuchter Luft lassen die potentielle Temperatur (d. i. durch rein adiabatische Zurückführung auf Normaldruck erhaltene) ungeändert; pseudoadiabatische Zustandsänderung ist nur bei Expansion denkbar."

„Die adiabatische und die pseudoadiabatische Expansion vermindert durch die sie begleitende Kondensation die Abkühlung der mittleren Schichten, die pseudoadiabatische Expansion mit nachfolgender Kompression erwärmt die ganze unterhalb gelegene Atmosphäre. Die Einstrahlung vom Erdboden bildet zwar die Hauptwärmequelle für die gesamte Atmosphäre, wird jedoch, sofern es sich um die relative Temperaturverteilung in der Vertikalen handelt, von der Ausstrahlung überkompensiert."

„Die Ungleichartigkeit in den Vorgängen der Erwärmung und Abkühlung bedingt eine Erniedrigung der Mitteltemperatur der unteren Schichten. In den grössten Höhen, wo Absorption und Emission verschwinden, und beinahe kein Wasserdampf mehr vorhanden ist, bildet adiabatisches Aufsteigen und Niedersinken trockener Luft die einzige Ursache der Temperaturänderung mit der Höhe."

Potsdam. A. Nippoldt.

(Eingegangen 13. März 1902.)

Gustav Keppeler, Chemischer Führer durch die Industrie- und Gewerbe-Ausstellung Düsseldorf 1902. (Auf Veranlassung der Chem. Ztschr., Centralblatt für die Fortschritte der gesamten Chemie, herausgegeben von Prof. Dr. Felix Ahrens, veröffentlicht.) 8°. IV u. 46 S. Leipzig, S. Hirzel. 1902. M. —.60.

Die Chemische Zeitschrift, welche sich bekanntlich die Aufgabe gestellt hat, in zusammenfassenden, kritisch gesichteten Artikeln die Errungenschaften und Fortschritte auf allen Gebieten der reinen und angewandten Chemie in

kurzen Zeitabschnitten zu registrieren, bringt in diesem Hefte eine Übersicht über die chemische Industrie auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf. Dadurch, dass sich die Verlagsbuchhandlung entschlossen hat, die Abhandlung in Buchform herauszugeben, hat sie allen Besuchern, namentlich den Teilnehmern an der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, einen grossen Dienst erwiesen.

Im Gegensatz zu anderen Führern wird hier auf die wissenschaftliche Seite mehr Rücksicht genommen, so wird bei den einzelnen Firmen das Prinzip ihrer Verfahren u. s. w. angegeben, so dass es dem Besucher leicht wird, die Hauptgrundsätze der Fabrikation zu verstehen, ohne sich in Einzelheiten zu verlieren. Dem Besucher der Ausstellung, welche eine Übersicht über die vertretene chemische Industrie gewinnen und als Lernender die Haupterrungenschaften der chemischen Technik mit ihren mannigfachen Nebengebieten kennen lernen will, kann der Führer auf das wärmste empfohlen werden.

G. C. Schmidt.

(Eingegangen 30. Mai 1902.)

Max von Pettenkofer, Über Ölfarbe und Konservierung der Gemälde-Galerien durch das Regenerations-Verfahren. 2. Auflage. gr. 8. VII u. 183 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1902. M. 3.—

Das vorliegende Buch ist der wörtliche Abdruck der im Jahre 1870 erschienenen ersten Auflage. Damals war nach fünfjährigem Kampfe, welchen der Verf. eingehend schildert, das neue Verfahren zur Konservierung der Ölgemälde fast überall angenommen. Den wesentlichen Inhalt bildet die Beschreibung des Verfahrens, sowie die wissenschaftliche Begründung desselben, ferner die Berichte der königlichen Kommission und ein leicht verständlicher Aufsatz von Fr. Pecht über das Pettenkofersche Verfahren. Da das Buch hauptsächlich für Künstler und Chemiker Interesse hat, so muss dieser Hinweis genügen.

G. C. Schmidt.

(Eingegangen 30. Mai 1902.)

H. B. de Saussure, Versuch über die Hygrometrie. 2. Heft. Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. 119). 170 S. mit 2 Figuren. Leipzig, Wilh. Engelmann. 1900. Mk. 2.40.

Dieses zweite Heft[1]) der Ostwaldschen Ausgabe enthält die Theorie der Ausdünstung, d. i. Verdunstung und die Anwendung der Hygrometrie auf einige Erscheinungen der Meteorologie. Ersteres dürfte allgemeineres Interesse beanspruchen, während letztere Untersuchungen und Betrachtungen speziell dem Meteorologen von Wert gewesen sind und es auch stets bleiben werden.

1) Vgl. auch diese Zeitschr. **2**, 298—299, 1901.

Potsdam. A. Nippoldt.

(Eingegangen 13. März 1902.)

Eingegangene Schriften.

(Eingehende Besprechung vorbehalten.)

Abendroth, William, Leitfaden der Physik mit Einschluss der einfachsten Lehren der mathematischen Geographie nach der Lehr- und Prüfungsordnung von 1893 für Gymnasien. I. Band. Kursus der Unter- und Obersekunda. Dritte Auflage. Mit 152 Holzschnitten. gr. 8°. IX u. 221 S. 1902. Leipzig, S. Hirzel. M. 3.60. Gebunden M. 4.—.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Der Observator der Göttinger Sternwarte, Prof. Dr. L. Ambronn, wurde zum a. o. Professor, der Direktor derselben, a. o. Prof. Dr. C. Schwarzschild, zum o. ö. Professor ernannt.

An Stelle des nach Karlsruhe berufenen Dr. Haussner ist der bisherige Privatdozent in Strassburg Dr. Jos. Wellstein als a. o. Professor der Mathematik nach Giessen berufen worden.

Der Privatdozent der Chemie an der Universität Halle Professor Dr. Daniel Vorländer wurde zum a. o. Professor ernannt.

Zum Leiter der neuerrichteten Anstalt für chemische Technologie an der Universität Jena, die die Karl Zeiss-Stiftung und Dr. Schott eingerichtet haben, ist Dr. v. Gerichten, früherer langjähriger Direktor bei den Höchster Farbwerken, berufen worden.

Dem Privatdozent der Chemie an der Universität Kiel Dr. Franz Feist wurde das Prädikat Professor beigelegt.

In Strassburg habilitierte sich Dr. Kohlschütter für Chemie.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung der Wiener Akademie der Wissenschaften hat den Lieben-Preis, der in Höhe von 2000 Kronen für die beste Veröffentlichung auf dem Gebiete der Chemie alle vier Jahre verteilt wird, dem a. o. Professor an der Wiener Universität Dr. Josef Herzig für sein Werk über „natürliche Farbstoffe" zuerkannt.

Dr. phil. Georg Cantor, o. Professor der Mathematik an der Universität Halle, will in den Ruhestand treten; er gehört dem Lehrkörper der Universität seit länger als 30 Jahren an.

Berichtigungen.

In der Arbeit von Honda, Shimizu und Kusakabe Seite 381 erste Spalte ist in der letzten Spalte der Tabelle für Wolframstahl statt „1928" 1918, statt „1,84" 1,80, in der zweiten Spalte der Tabelle für Nickel statt „0,48" 0,90, statt „1,67" 1,35, in der letzten Spalte statt „3,62" 3,02 zu lesen.

In der folgenden Arbeit der gleichen Verfasser Seite 382 erste Spalte ist in der Tabelle für Nickel 4. Spalte statt „—,0067" —0,0067 zu lesen.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.